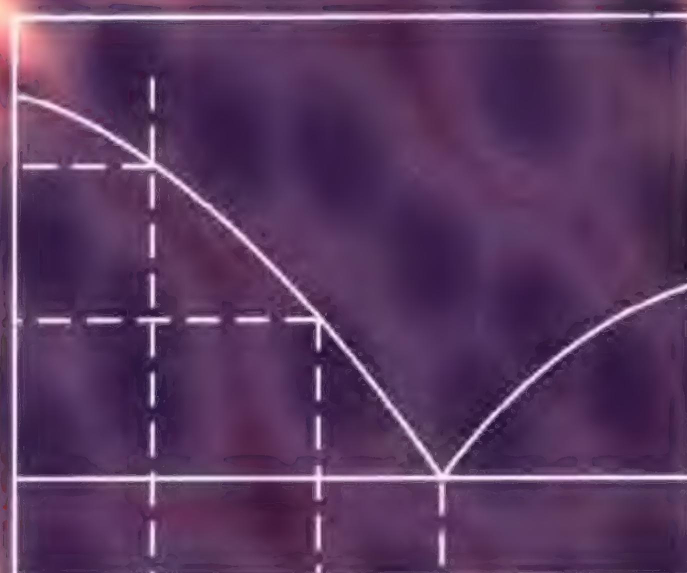
国家理科基地规划教材

南开大学近代化学教材丛书

近代物理化学

第三版（下册）



朱志昂　主编



科学出版社

www.sciencep.com

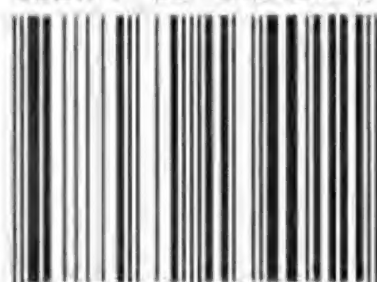
)-2

国家理科基地规划教材

南开大学近代化学教材丛书

高等教育分社
电话：010-64015208
传真：010-64011127
E-mail：chem-edu@cspg.net

ISBN 7-03-013401-X



ISBN 7-03-013401-X
定价：64.00 元(含上、下册)

国家理科基地规划教材
南开大学近代化学教材丛书

近代物理化学

第三版

（下册）

朱志昂　主编

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书是南开大学近代化学教材丛书基础课程教材之一，是21世纪的课程教材。同时也是在作者编著的《物理化学教程（第二版）》的基础上，参阅近年来国内外有关物理化学的最新科研和教学成果修订而成的。

本书分上、下两册。上册包括：气体，热力学第一定律，热力学第二定律，热力学函数规定值，统计热力学基本原理，混合物和溶液，相平衡等七章。下册包括：化学平衡，化学动力学，基元反应速率理论，几类特殊反应的动力学，电化学，界面现象，胶体化学等七章。

本书系编者20余年教学成果及经验之总结。本书内容丰富，重点突出，特别注重宏观与微观的结合，融汇近代学科前沿新知识，具有鲜明的创新特色。作者对概念、原理的阐析十分精辟，言简而意确。本书各章安排了较多的习题，并列出了近若干年来有关的参考文献，有利于扩大学生的知识面，反映学科的新进展。

本书可作为化学类专业物理化学课程的教材，也可供应用化学、化工生命科学、环境科学等专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

近代物理化学(下册)/朱志昂主编. —3版. —北京：科学出版社，2004
(国家理科基地规划教材·南开大学近代化学教材丛书)
ISBN 7-03-013401-X

Ⅰ.近… Ⅱ.朱… Ⅲ.物理化学-高等学校-教材 Ⅳ.O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第002718号

责任编辑：刘俊来 姜 勇／责任校对：钟 洋
责任印制：安春生／封面设计：陈 敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码 100717
http://www.sciencep.com
印刷厂 印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1984年4月第一版湖南教育出版社出版
2004年9月第 三 版 开本：B5(720×1000)
2004年9月第一次印刷 印张：25
印数：1—3 000 字数：477 000

定价：64.00元(含上、下册)

(如有印装质量问题，我社负责调换〈新欣〉)

《南开大学近代化学教材丛书》序

自1997年,南开大学化学学院开始进行面向21世纪的化学教育改革试点,首先参考了国内外高校的先进化学教育方案,设计了一套创新的教学计划和课程体系,优化的化学课程设置体系如下。

南开大学化学教育课程设置试点方案

第一类课程	必修基础课(本科一年级至三年级) 化学概论　物理化学(含结构化学)　无机化学　有机化学　近代分析科学 实验化学——基础实验化学　中级实验化学　综合实验化学
第二类课程	副修课程(三年级下开设,每个学生任选3门) 高等有机化学　高分子科学　量子化学与应用　计算机化学　化学生物学　近代化学工程
第三类课程	专业选修课及任选课(四年级) 分支学科专业指定选修课　学士毕业论文研究 特别任选课　绿色化学　纳米化学　组合化学　药物化学　材料化学　……

大学本科一年级第一门启蒙课程"化学概论",即国际高校通行的General Chemistry,过去此课程名称错译为"普通化学",就当前改革大潮之际,应及时加以纠正。经征求教育部高教司的同意,正式定名为"化学概论"。这门课程的教学目的是:以概论的形式向学生讲授化学学科的科学属性,她在科学体系中的地位及其与其他相关学科的关系,她在人类社会中对人类生活与生产的作用与意义,本学科的发展历程和她在当代的发展形势,特别是她的分支学科与边缘交叉学科在进入新世纪的发展趋势,她对支持人类社会可持续发展的重要作用,本学科的教学计划和培养目标,对学生的要求等等。本课程是一门学科概貌的引论课,是高中化学与大学化学沟通的桥梁课,既是通才教育课,又是素质教育课,同时也是本门学科基础知识讲授课,教书育人,多种任务并举,采用的主教材是申泮文主编的《近代化学导论》。

在化学概论课之后,继之以物理化学与结构化学大课,在物理与结构化学原理的指导下,后面并列先后开设无机化学、有机化学、近代分析科学三门化学主干课。化学实验课分年度独立设课。以上安排构成了基础必修课程体系(第一类课程),这种课程设置模式,体现了21世纪学科发展特点的多学科知识交叉与渗透,本学科的继往开来,适应当前社会经济建设发展趋势,提高和拓宽学生的理论知识水平。

本课程体系独有的特色,是设立了副修课程(第二类课程),目前暂设6门课:

高等有机化学、高分子科学、计算机化学、量子化学与应用、化学生物学与生物技术、近代化学工程。学生在读完了必修基础课之后,可以在自己感兴趣的化学领域,自主(或在教师的咨询指导下)选修其中的3门选课,构成一个未来方向的知识准备。例如,某学生在基础课学习中,对有机化学结构理论和反应机理产生了浓厚的兴趣,准备将来在这方面作理论研究,他可以在副修课程中选读高等有机化学、量子化学和计算机化学3门,做未来深入的准备。如果另一学生对生命科学和生物技术感兴趣,他可以选读化学生物学、高分子科学和近代化学工程3门课,作为未来前进的准备,等等。把选课自主权交给学生自己掌握,为的是培养学生的自主选择自主发展意识,发挥他们自主的创新才能。副修课程准备常年开设,学生如果愿意增选其中一门或两门课程,可以在四年级有余力的时候加选。

到四年级,学生分人分支学科专业,按专业需要选修专门选修课和毕业论文。另外鼓励全体教师发挥积极性,百花齐放、百家争鸣,开设当今前沿知识课,繁荣化学教坛。

千里之行,始于足下,欲使教学改革方案得到具体实施,必须把改革方案落实到新课程的教材上,没有实体教材,任何教学改革只能是一句空话。为此,我们为教学改革作了最大的力量投入,组织校内外(兄弟院校和科技机构)的优势力量共同协作,成立了南开大学近代化学教材丛书编委会,群策群力,按照教改方案和课程设计,编撰一整套新教材,迎接教育改革新时代的到来。

我们新教材的编撰原则是:(1)以百年诺贝尔自然科学奖为背景,展示化学未来发展趋势;(2)收列文献新颖水平达到今日国际前沿;(3)重视我国科学家的科学成就;(4)重视培养学生的自主学习动力和发展创新思维。我们编撰系统的整套教改教材的举措,在高等学院也是一项创举,感谢南开大学校院、天津市教育委员会、教育部高教司等单位领导给予的大力支持,也感谢高等教育出版社、科学出版社和化学工业出版社所给予的慷慨帮助,分担了全套教材的出版任务。我们也对参加本套丛书编撰工作的兄弟院校和研究机构的专家学者(通信编委和顾问)表示衷心的感谢,没有他们的参与,这套丛书是难以胜利完成的。

丛书编委会将继续工作,努力于编撰高年级选修课和研究生课程的教材,希望和祝愿兄弟院校的专家和学者们,能够把你们的化学著作加入到我们的行列中来,我们肯定会全心全意地做好我们的服务工作。

本项教改课程方案和教材丛书适用于大学本科化学各类专业,希望得到广泛的批评和指正,谢谢!

《南开大学近代化学教材丛书》编委会

前　言

20 世纪的化学取得了辉煌的成就，化学已发展成为一门中心科学，21 世纪的化学面临巨大的机遇和挑战。作为化学学科中的一个重要分支，物理化学承担着建立化学科学基础理论的重要任务。物理化学课在化学人才培养过程中发挥着极其重要的作用。

国外及国内的一些物理化学教材包括物理化学和结构化学两部分。鉴于国内大多数高校将“物理化学”和“结构化学”分两门开设，因此本教材是不含“结构化学”的物理化学教材，但在内容上力图使之互相呼应，并尽可能从分子水平出发，用统计力学基本原理诠释物理化学的宏观物理量及规律性。以期使微观内容和宏观内容在教材中相互结合。

当前化学科学的发展趋势是：(1)微观和宏观相结合；(2)静态和动态相结合；(3)科学的进化由复杂到简单，再由简单到复杂，循环往复，螺旋上升。为适应当前科学的迅猛发展趋势，作为基础课的物理化学在内容上要有所调整和更新，以期做到微观和宏观相结合、理论与应用相结合。本书是在作者编著的《物理化学教程(第二版)》(湖南教育出版社，1991 年)的基础上，参阅了近年来国内外有关物理化学的最新科研和教学成果，并根据作者在南开大学讲授物理化学二十余年的教学经验编写成的。

本书的编写主旨是力求把基本概念、基本定理和基本公式叙述完整、确切和透彻，使整个理论体系脉络清晰，宏观理论与微观理论并重。以百年来有关物理化学的诺贝尔自然科学奖作为本书相关部分的讲述背景，借以启发学生的创新思维和创新能力。本书各章除了安排大量的习题外，还提供了近年来有关物理化学教学内容的参考资料，以有利于学生的检索，扩大学生的知识面和加深对教学内容的理解。本书所用的物理化学单位均采用国际单位制(SI)。

本书共十四章，分上、下两册出版。其中第七章由阮文娟执笔，第十三、十四章由张智慧执笔，其余诸章由朱志昂执笔。全书由朱志昂统稿、定稿。

限于编者水平，书中错误和不当之处在所难免，肯望读者不吝指正，以便再版时修改和提高。

朱志昂

2003 年 10 月于南开园

目　录

第8章 化学平衡

化学工作者感兴趣的是反应物(原料)在一定条件下能否变成产物?反应的极限产率为若干?此极限产率怎样随条件变化?以及在什么条件下可以得到较大的产率?这些化工生产的重要问题,从热力学上看都是化学平衡问题。化学反应的方向总是趋向平衡,化学反应的平衡状态是反应进行的限度。平衡产率就是极限产率。有了热力学计算得到的限度,就可以同现实生产进行对比,看看要想提高产率还有多大的潜力?如果二者已经十分接近,就不必白费精力去企图超越它,但因平衡状态与条件有关,因此却可以研究如何改变条件来提高这一限度。本章将讨论如何根据热力学原理判别化学变化的方向和限度,如何由热力学数据计算化学平衡常数以及温度、压力和浓度等条件如何影响平衡。我们将分别讨论理想气体、实际气体、理想液体混合物、理想稀溶液、非理想液体混合物和溶液的化学平衡问题。

8.1 理想气体混合物中的化学平衡

8.1.1 化学反应方向和限度的热力学判据

8.1.1.1 化学反应等温方程式

在只作体积功、组成可发生变化的封闭体系中,由于微扰而引起体系状态函数微变的 Gibbs 方程为

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \end{aligned} \tag{8-1}$$

若组成的不可逆变化是下列化学计量式引起的

$$0 = \sum_B \nu_B B \tag{8-2}$$

式中 ν_B 是化学计量数,是一个没有量纲的纯数,对反应物取负值,对产物取正值。B是反应物质(反应物或产物)。

定义反应进度(extent of reaction)ξ为

$$\xi=\frac{n_{\mathrm{B}}(\xi)-n_{\mathrm{B}}(0)}{\nu_{\mathrm{B}}} \tag{8-3}$$

ξ表示在反应进程中反应物消耗的物质的量$\Delta n=n_{\mathrm{B}}(\xi)-n_{\mathrm{B}}(0)$与其计量数$\nu$的比值，或产物生成的物质的量$\Delta n$与其计量数$\nu$的比值，它表示了反应进行的程度。式(8-3)中$n_{\mathrm{B}}(0)$是反应起始时刻($\xi=0$)物质B的物质的量，$n_{\mathrm{B}}(\xi)$是表示反应进度为$\xi$时出现的物质B的物质的量。由于$n_{\mathrm{B}}(0)$为常数，因此有

$$\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}=\nu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\xi \tag{8-4}$$

对于有限的变化，有

$$\Delta n_{\mathrm{B}}=\nu_{\mathrm{B}}\Delta\xi \tag{8-5}$$

这种定义的ξ，它与从一组B中选择何种物质无关，ξ与物质的量n具有相同的量纲，其SI单位为摩尔。

反应进度(变)$\Delta\xi=\xi-0=\xi=1\mathrm{mol}$表示反应物消耗(或产物生成)的物质的量是按其计量数进行的。例如反应



$$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}=\!=\!=c\mathrm{C}+d\mathrm{D} \tag{8-6}$$

$\xi=1\mathrm{mol}$，意指a(mol)的A和b(mol)的B完全反应生成c(mol)的C和d(mol)的D。若$\xi=5\mathrm{mol}$，意指$5a$(mol)的A和$5b$(mol)的B完全反应生成$5c$(mol)的C和$5d$(mol)的D。若$\xi=0.1$(mol)，意指$0.1a$(mol)的A和$0.1b$(mol)的B完全反应生成$0.1c$(mol)的C和$0.1d$(mol)的D。

将式(8-4)代入方程(8-1)，并根据热力学第二定律可得到

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial\xi}\right)_{S,V}&=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\leqslant 0\\
\left(\frac{\partial H}{\partial\xi}\right)_{S,p}&=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\leqslant 0\\
\left(\frac{\partial A}{\partial\xi}\right)_{T,V}&=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\leqslant 0\\
\left(\frac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,p}&=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\leqslant 0
\end{aligned} \tag{8-7}$$

方程(8-7)是判据化学反应方向和限度的依据。对于给定的某一化学反应体系，选择S、V，S、p，T、V或T、p为独立变数都是等效的。在给定条件下，体系中任一组分B的化学势μ_{B}都有确定的值。式(8-7)中，“<”表示不可逆化学反应进行的方向，即在一定条件下，势函数$\left(\frac{\partial U}{\partial\xi}\right)_{S,V}$、$\left(\frac{\partial H}{\partial\xi}\right)_{S,p}$、$\left(\frac{\partial A}{\partial\xi}\right)_{T,V}$和$\left(\frac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,p}$减小的方向就是化学反应进行的方向。“=”表示化学反应已达到极限——平衡。这一势函数的负值称为化学反应亲和势$\boldsymbol{A}$，即

$$-A=\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V}=\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p}=\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V}-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$
$$=\sum_{B}\nu_{B}\mu_{B}\leqslant 0 \quad (8-8)$$

这一势函数是体系在指定状态下的强度性质，它表示体系在此状态下反应能力的大小，如图8-1所示。在有限的反应体系(8-6)中，在某一时刻处于图8-1中的I点，当反应进度增加 $d\xi$ 时，在 T、p 不变的条件，体系的 G 随 ξ 的瞬时变化率 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 为负值。从微观看，此时刻有正向反应，也有逆向反应，但宏观的净结果是反应正向进行。若有限的反应体系在某一时刻处于图8-1中的H点，当反应进度增加 $d\xi$ 时，$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 是正值，表示反应不能正向进行。而逆向进行时其 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 是负值，故反应能逆向进行。随着反应的进行，$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 的绝对值是逐渐减小的，到达平衡时，反应体系的 G 达到最小值，$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=0$，这就是说，$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 是 ξ 的函数。

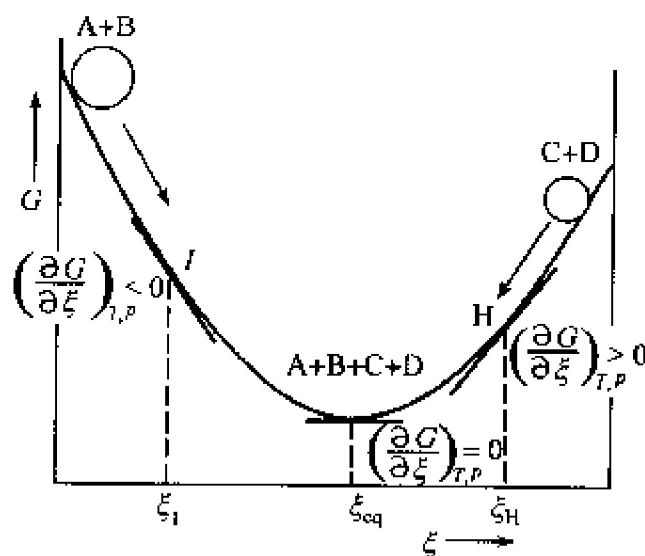


图8-1 在恒温、恒压下，体系的Gibbs自由能 G 随反应进度 ξ 的变化关系

在恒温、恒压条件下，一些教科书上习惯将式(8-8)写成

$$\Delta_r G=\sum_{B}\nu_{B}\mu_{B}\leqslant 0 \quad (8-9)$$

这就引起了混乱，这里的 $\Delta_r G$ 不能理解为体系从 t_1 时刻的 G_1 变化到 t_2 时刻的 G_2 的自由能变化值，而是代表反应体系在某一时刻的势函数

$$\Delta_r G=-A=\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{B}\nu_{B}\mu_{B}\leqslant 0 \quad (8-10)$$

一些新的教材或专著均用化学反应亲和势 A 代替会引起混淆的 $\Delta_r G$。在恒温、恒压条件下，反应体系在 t_1 时刻的自由能为 G_1，在 t_2 时刻的自由能为 G_2，而体系在这两时刻的自由能之差为

$$\Delta G=G_2-G_1=\sum_{B}n_{B,2}\mu_{B,2}-\sum_{B}n_{B,1}\mu_{B,1}$$

从而可看出会引起混乱的式(8-10)中的 $\Delta_r G$ 不等于实际反应体系在两时刻的自由能之差 ΔG。方程(8-10)中的 $\Delta_r G$ 也可理解为在指定 T、p、组成的条件下，无限大的反应体系中，反应进度变化 $\Delta\xi=1\text{mol}$ 时，体系自由能的变化，可用 $\Delta_r G_m^{\infty}$ 表示。

若反应体系(8－2)是理想气体化学反应体系,在恒温、恒压条件下将组分 B 的化学势表达式

$$\mu_{\mathrm{B}}=\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{p_{\mathrm{B}}}{p^{\ominus}} \tag{8-11}$$

代入式(8－10)得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}+RT\ln\prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{p_{\mathrm{B}}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}} \tag{8-12}$$

令

$$\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}\equiv\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus} \tag{8-13}$$

$$\prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{p_{\mathrm{B}}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}\equiv Q_{p}^{\ominus} \tag{8-14}$$

则式(8－12)可写成

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}+RT\ln Q_{p}^{\ominus} \tag{8-15}$$

对反应(8－6),$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 是指 $\xi=1\mathrm{mol}$ 时,即 a(mol)的温度为 T 处于标准态的 A 与 b(mol)的温度为 T 处于标准态的 B 完全反应后,生成 c(mol)温度为 T 处于标准态的 C 和 d(mol)温度为 T 处于标准态的 D,在各自单独存在下,这一假想过程的 Gibbs 自由能变化,称为标准摩尔反应 Gibbs 自由能(变)。对于指定反应,它与温度和标准态的选取有关。对理想气体反应体系,理想气体在 T 的标准态已规定为压力 $p^{\ominus}=10^{5}\mathrm{Pa}$,温度为 T 的纯理想气体状态,故 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 仅是温度的函数。对指定反应,在一定温度时,理想气体反应体系的 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 是一常数。式(8－15)中的 $Q_{p}^{\ominus}$ 是实际反应体系的压力商,它是可以人为改变的。当化学反应体系达到平衡时,式(8－15)为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}+RT\ln\prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{p_{\mathrm{B,eq}}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}=0 \tag{8-16}$$

式中 $p_{\mathrm{B,eq}}$ 是反应体系达平衡时组分 B 的平衡分压。令

$$\prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{p_{\mathrm{B,eq}}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}=K_{p}^{\ominus} \tag{8-17}$$

则式(8－16)可写成

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}=-RT\ln K_{p}^{\ominus} \tag{8-18}$$

对指定计量反应式的理想气体反应体系,在一定的温度条件下,由于 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 是一常数,故 $K_{p}^{\ominus}$ 也是常数,称为标准压力平衡常数。将式(8－18)代入式(8－15)并应用方程(8－10),则得到

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -RT\ln K_p^{\ominus} + RT\ln Q_p^{\ominus} \leqslant 0 \tag{8-19}$$

式(8-19)就是通常称之为理想气体化学反应等温方程式。此式适用于恒温、恒压条件下的理想气体反应体系。同理,可推导出恒温、恒容条件下理想气体反应体系的等温方程式

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -RT\ln K_p^{\ominus} + RT\ln Q_p^{\ominus} \leqslant 0 \tag{8-20}$$

因此在恒温、恒压或恒温、恒容条件下,理想气体化学反应方向和限度的判据均可表示为

$$-RT\ln K_p^{\ominus} + RT\ln Q_p^{\ominus} \leqslant 0$$

当$Q_p^{\ominus} < K_p^{\ominus}$ 时,反应正向进行;

$Q_p^{\ominus} > K_p^{\ominus}$ 时,反应逆向进行;

$Q_p^{\ominus} = K_p^{\ominus}$ 时,反应体系已达平衡。

对一给定的理想气体反应体系,在一定的温度 T 时,$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 有确定的值,即 $K_p^{\ominus}$ 有确定的值,而 $Q_p^{\ominus}$ 可人为地调整并随反应的进行而在改变。例如,如图8-1所示,若反应体系中只有反应物,即 $Q_p^{\ominus}=0$,则

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\infty$$

此时体系进行正向反应的能力很大。但一旦有产物生成后,即 $Q_p^{\ominus} \neq 0$,且 $Q_p^{\ominus} < 1$,此时$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$虽为负值但绝对值较小,因此体系的反应能力减小。其限度是化学反应达平衡,此时$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=0$, $Q_p^{\ominus} = K_p^{\ominus}$。若反应体系只有产物而没有反应物,此时 $Q_p^{\ominus} = \infty$,则$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \infty$,正向反应不能进行。但对逆向反应来说,$Q_p^{\ominus}=0$,$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\infty$,因此逆向反应进行的能力却很大。

8.1.1.2 化学反应的 $\Delta_r G$,$\Delta_r G_m$,$\Delta_r G_m^{\infty}$,$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$之间的区别及相互关系

在恒温、恒压条件下,根据式(8-1)有

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

$$\Delta_r G = \int \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \tag{8-21}$$

在无限大量的体系中,反应进度从 ξ_1 变至 ξ_2 时,μ_B 可视为常数,则式(8-21)可写成

$$\Delta_r G^{\infty} = \Big(\sum_B \nu_B \mu_B\Big)\Big(\xi_2 - \xi_1\Big)$$

$$\Delta_r G_m^{\infty} = \frac{\Delta G^{\infty}}{\Delta \xi} = \sum_B \nu_B \mu_B \tag{8-22}$$

$\Delta_r G_m^{\infty}$ 可称为无限大量的体系中化学反应进度(变)为 1mol Gibbs 自由能(变)。从而可看出,在恒温、恒压条件下,只有无限大量的反应体系中,才有

$$\Delta_r G_m^{\infty} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \tag{8-23}$$

故式(8-9)应表示为

$$\Delta_r G_m^{\infty} = \sum_B \nu_B \mu_B \leqslant 0 \tag{8-24}$$

而在有限量的反应体系中,在指定 T、p 下,化学反应的摩尔 Gibbs 自由能(变) $\Delta_r G_m$ 与势函数 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 是不相等的。

对某一有限量的理想气体化学反应体系,在某一 T、p、ξ 时刻,体系的自由能为

$$\begin{aligned} G(T,p,\xi) &= \sum_B n_B(\xi)\mu_B(T,p,\xi) \\ &= \sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]\mu_B(T,p,\xi) \end{aligned} \tag{8-25}$$

对理想气体,有

$$\begin{aligned} \mu_B(T,p,\xi) &= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln \frac{p_B}{p_B^{\ominus}} \\ &= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln x_B + RT\ln \frac{p}{p^{\ominus}} \\ &= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln \frac{n_B(0) + \nu_B \xi}{\sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]} + RT\ln \frac{p}{p^{\ominus}} \end{aligned} \tag{8-26}$$

将式(8-26)代入式(8-25)得

$$\begin{aligned} G(T,p,\xi) = &\sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]\mu_B^{\ominus}(T) \\ &+ RT\sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]\ln \frac{n_B(0) + \nu_B \xi}{\sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]} \\ &+ RT\sum_B [n_B(0) + \nu_B \xi]\ln \frac{p}{p^{\ominus}} \end{aligned} \tag{8-27}$$

在一定的 T、p 下,由 ξ 变至 $\xi + d\xi$ 时,体系的组成 x_B 和物质 B 的化学势 μ_B 均可看作不变,则有

$$-A=\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)+RT\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\ln\frac{n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi}{\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi]}+RT\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\ln\frac{p}{p^{\ominus}} \tag{8-28}$$

在一定的 T、p 下,反应进度由 ξ_1 变至 ξ_2 时,体系自由能变化为

$$\begin{aligned}\Delta G&=G_2(T,p,\xi_2)-G_1(T,p,\xi_1)\\&=\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}(\xi_2)\mu_{\mathrm{B}}(T,p,\xi_2)-\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}(\xi_1)\mu_{\mathrm{B}}(T,p,\xi_1)\\&=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}(\xi_2-\xi_1)\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)\\&\quad+RT\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_2]\ln\frac{n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_2}{\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_2]}\\&\quad-RT\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_1]\ln\frac{n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_1}{\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_1]}\\&\quad+RT\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}(\xi_2-\xi_1)\ln\frac{p}{p^{\ominus}}\end{aligned} \tag{8-29}$$

在一定的 T、p 下,化应反应的摩尔 Gibbs 自由能(变)$\Delta_r G_m$ 为

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m&=\frac{\Delta G}{\Delta\xi}=\frac{G_2-G_1}{\xi_2-\xi_1}=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)\\&\quad+\frac{RT}{(\xi_2-\xi_1)}\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_2]\ln\frac{n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_2}{\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_2]}\\&\quad-\frac{RT}{(\xi_2-\xi_1)}\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_1]\ln\frac{n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_1}{\sum_{\mathrm{B}}[n_{\mathrm{B}}(0)+\nu_{\mathrm{B}}\xi_1]}\\&\quad+RT\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\ln\frac{p}{p^{\ominus}}\end{aligned} \tag{8-30}$$

式中 $\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)=\Delta_r G_m^{\ominus}$,对指定计量反应式的理想气体反应,$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 仅是 T 的函数,而 ΔG、$\Delta_r G_m$、$\Delta_r G_m^{\infty}$、$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 是 T、p、ξ 的函数。

例 8-1 理想气体反应



$$N_2(g)+3H_2(g)=\!=\!=2NH_3(g)$$

(1) 若起始物质的量为 $n_0(N_2)=1\mathrm{mol}$, $n_0(H_2)=3\mathrm{mol}$, $n_0(NH_3)=0$,已知 $T=492\mathrm{K}$, $p=500\mathrm{kPa}$, $K_p^{\ominus}=0.15$,在 $\xi=0$ 时,

$$\Delta G=0 \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=-\infty$$

从式(8-30)得 $\Delta_r G_m=\frac{\Delta G}{\Delta \xi}=\frac{0}{0}$,根据洛必达法则,则有

$$\Delta_r G_m=\lim_{\xi\to 0}\frac{(\Delta G)'}{\xi'}=-\infty$$

在 $\xi=0.2\text{mol}$ 时,

由式(8-29)得

$$\Delta G=G_2(T,p,0.2\text{mol})-G_1(T,p,0\text{mol})=-4.38\text{kJ}$$

由式(8-30)得

$$\Delta_r G_m=\frac{\Delta G}{(\xi-0)}=\frac{-4.38\text{kJ}}{0.2\text{mol}}=-21.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由式(8-28)得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=-12.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在 $\xi=\xi_{eq}$,平衡时

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=0$$

由式(8-28)得

$$-RT\ln K_p^\ominus=-RT\sum_B \nu_B\ln\frac{n_B(0)+\nu_B\xi_{eq}}{\sum_m[n_B(0)+\nu_B\xi_{eq}]}-RT\sum_B \nu_B\ln\frac{p}{p^\ominus}$$

从此式可求得 $\xi_{eq}=0.47\text{mol}$。

由式(8-29)求得

$$\Delta G=G_2(T,p,0.47\text{mol})-G_1(T,p,0\text{mol})=-5.97\text{kJ}$$

$$\Delta_r G_m=\frac{\Delta G}{(\xi_{eq}-0)}=-12.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

对指定反应,指定标准态情况下,$\Delta_r G_m^\ominus$ 仅是 T 的函数与反应进度无关。

$$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K_p^\ominus=7.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

应强调指出,在有限量的反应体系中,达到平衡时,$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=0$,而 $\Delta_r G_m\neq 0$,但 $\Delta_r G_m$ 的绝对值达到最小值。此体系的 ΔG 随 ξ 的变化如图 8-2 中(a)所示。

(2) 若起始物质的量为 $n_0(N_2)=1\text{mol}$, $n_0(H_2)=2.7\text{mol}$, $n_0(NH_3)=0.3\text{mol}$,其他条件同(1)。同理可求得

在 $\xi=0$ 时

$$\Delta G=0 \quad \Delta_r G_m=-\infty \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=-16.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在 $\xi=0.2\text{mol}$ 时

$$\Delta G=-2.14\text{kJ}\quad \Delta_r G_m=-10.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\ 6.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在 $\xi=\xi_{eq}=0.35\text{mol}$ 时

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=0\quad \Delta G=-2.59\text{kJ}\quad \Delta_r G_m=-7.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\quad \Delta_r G_m^{\ominus}=7.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

此情况下的 ΔG 随 ξ 的变化如图 8-2(b) 所示。从上面的计算及图 8-2 可看出，$\Delta_r G_m$、ΔG、$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 不仅与 T、p、反应体系的起始组成有关，而且还与反应进度 ξ 有关。平衡反应进度 ξ_{eq} 也与 T、p、反应物的起始摩尔分数有关。平衡转化率 α 与平衡反应进度 ξ_{eq} 之间的关系为

$$\alpha=\frac{n_B(0)-n_B(\xi_{eq})}{n_B(0)}=\frac{-\nu_B\xi_{eq}}{n_B(0)} \tag{8-31}$$

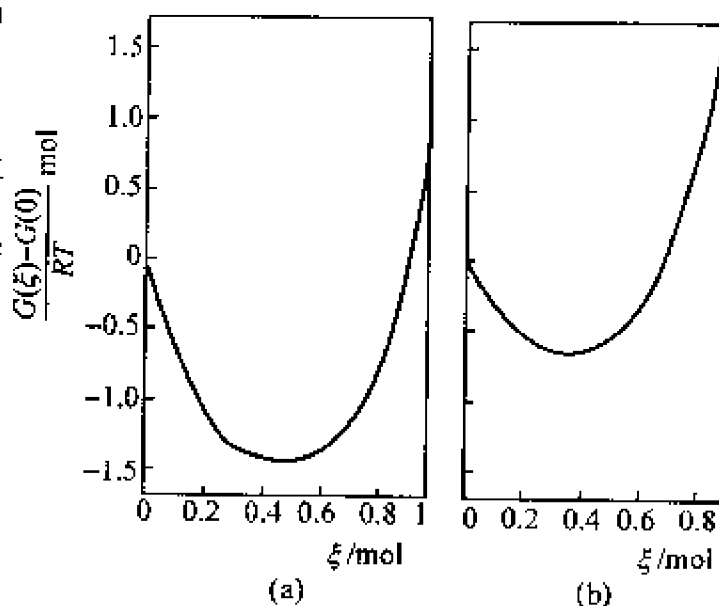
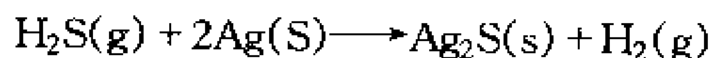


图 8-2 体系的 ΔG 随 ξ 的变化

只有当体系的 $\Delta_r G_m$，或 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}<0$ 时，才能发生不可逆的化学反应。化学反应的方向就是 $\Delta_r G_m$ 或 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 降低的方向，化学反应的限度就是达到平衡，$\Delta_r G_m$、$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 达到最小值。

例 8-2 银可能受到 $H_2S(g)$ 的腐蚀面发生下面的反应



$$H_2S(g)+2Ag(S)\longrightarrow Ag_2S(s)+H_2(g)$$

在 25℃时，将 Ag 放入等体积的 H_2 和 H_2S 组成的混合气体中，试问：

(1) 能否发生腐蚀而生成 AgS?

(2) 在上述混合气体中，H_2S 的体积百分含量低于多少时才不致发生腐蚀?

已知 25℃时，AgS(s)和 $H_2S(g)$ 的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15\text{K})$ 分别为 $-40.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-32.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解 上述反应的

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\text{K})=-40.25+32.93=-7.32(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

(1) 25℃时，两气体的等体积混合，即混合气体中 H_2 和 H_2S 的分压相等 $p_{H_2}=p_{H_2S}$。则

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln Q_p^{\ominus}$$

$$= \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln \frac{(p_{H_2}/p^{\ominus})}{(p_{H_2S}/p^{\ominus})}$$

$$= -7.32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 0$$

$$< 0$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$,表明能发生腐蚀反应。

(2) 当$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$ 时,上述反应不能发生。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln Q_p^{\ominus} > 0$$

$$\ln Q_p^{\ominus} > -\Delta_r G_m^{\ominus}/RT = \frac{7.32\times10^3}{8.314\times298.15} = 2.953$$

$$Q_p^{\ominus} = \frac{(p_{H_2}/p^{\ominus})}{(p_{H_2S}/p^{\ominus})} = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2S}} > 19$$

$$\frac{p_{H_2S}}{p} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} + p_{H_2S}} < \frac{1}{19+1} = 5.0\%$$

即混合气体中 H_2S 的体积百分含量低于 5%,腐蚀不能发生。

8.1.2 平衡常数及其应用

8.1.2.1 标准平衡常数

1. 标准压力平衡常数 $K_p^{\ominus}$

从式(8-17)可看出标准压力平衡常数 $K_p^{\ominus}$ 的量纲为 1,因为式(8-18)中只有纯数才能取对数。$K_p^{\ominus}$ 可从热力学函数 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 求得,所以以前称为热力学平衡常数,并常常简称为平衡常数。过去常将热力学平衡常数与一般化学中的经验平衡常数相混淆,使热力学平衡常数在量纲上产生混乱。ISO31/8 采纳了 IUPAC 的推荐,将热力学平衡常数用标准平衡常数(standard equilibrium constant)这一名称来代替。标准压力平衡常数 $K_p^{\ominus}$ 不仅与温度,而且与标准态的选取有关。根据国家标准 GB3102.8—32,规定标准态压力 $p^{\ominus} = 1\text{atm} = 101\ 325\text{Pa}$。现在规定 $p^{\ominus} = 10^5\text{Pa}$。

$K_p^{\ominus}$ 是几个正数的乘积和商,它总是正值,即 $0 < K_p^{\ominus} < \infty$。如果 $K_p^{\ominus}$ 很大($K_p^{\ominus} \gg 1$),则它的分子必定比分母大很多,这意味着,产物的平衡分压大于反应物的平衡分压。反之,如果 $K_p^{\ominus}$ 很小($K_p^{\ominus} \ll 1$),则它的分母必定比分子大很多,这意

味着,反应物的平衡分压大于产物的平衡分压。$K_p^\ominus$ 值很大,有利于产物;$K_p^\ominus$ 值小,有利于反应物。由式(8-18)可知,若 $K_p^\ominus$ 值很小,则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 就是一个很大的正值($\Delta_r G_m^\ominus \gg 0$);反之,若 $K_p^\ominus$ 很大,则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 就是一个很大的负值($\Delta_r G_m^\ominus \ll 0$);若 $K_p^\ominus = 1$,则 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$。必须注意,$K_p^\ominus$ 是一个平衡性质,而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是一个客观不能实现的假想过程的非平衡性质,两者不能混为一谈。从热力学导出两者间在数值上有式(8-18)的关系。严格地说,我们不能用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的正或负来判断在指定条件下某一反应能否发生(反应的方向性),应根据化学反应等温式(8-19)来判别反应的方向。但根据经验,一般说来,$\Delta_r G_m^\ominus < -40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$时,正向反应可以自发进行,$\Delta_r G_m^\ominus > 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$时,正向反应不能自发发生。应注意,这仅是大约的估算,并非一定如此。从式(8-17)可知,在指定反应条件下,若 $K_p^\ominus$ 值愈小,则反应完成的程度(即反应进行的限度)愈低;反之,若 $K_p^\ominus$ 值愈大,则反应完成的程度愈高。因此 $K_p^\ominus$ 的大小可以作为反应进行的限度的标志。利用式(8-18)这一重要关系式,根据 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的正、负值的大小,可以估计反应进行的限度,从而决定反应是否有利用的价值或改进反应进行的条件。

2. 标准浓度平衡平衡常数 $K_c^\ominus$

若选择 $c^\ominus = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$为标准态,相应的标准浓度平衡常数为 $K_c^\ominus$。应用 $p_B = \dfrac{n_B RT}{V} = c_B RT$,则有

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \prod_B \left(\frac{p_{B,eq}}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{c_{B,eq}RT}{c^\ominus}\cdot\frac{c^\ominus}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} \\ &= \prod_B \left(\frac{c_{B,eq}}{c^\ominus}\right)^{\nu_B}\left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B} \\ &= K_c^\ominus \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B} \end{aligned} \tag{8-32}$$

式中

$$K_c^\ominus = \prod_B \left(\frac{c_{B,eq}}{c^\ominus}\right)^{\nu_B} \tag{8-33}$$

同理,$K_c^\ominus$ 没有单位,但与标准态选取有关。在温度一定时,对指定化学反应,$K_c^\ominus$ 是一常数。但应强调指出,对理想气体反应体系,$\Delta_r G_m^\ominus \neq -RT\ln K_c^\ominus$,$\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $K_c^\ominus$ 之间只有间接的数学关系。

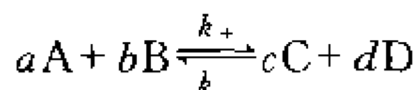
8.1.2.2 经验平衡常数

1. 经验压力平衡常数

在 1879 年,Guldberg 与 Waage 在大量实验的基础上提出了质量作用定律。他们指出:“化学反应的速度(率)和反应物的有效质量成正比”。这里所谓有效质

量实际上是指浓度。但是由于历史原因保留了“质量作用定律”一词。质量作用定律只对基元反应有效。

对于某一正、逆向都是基元反应的对峙反应



$$aA + bB \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

根据质量作用定律，正向反应速率为

$$r_+ = k_+[A]^a[B]^b \tag{8-34}$$

逆向反应速率为

$$r_- = k_-[C]^c[D]^d \tag{8-35}$$

此化学反应达到平衡时，有

$$r_+ = r_-$$

由式(8－34)，(8－35)可得

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \tag{8-36}$$

对某一指定反应，在一定温度时，速率常数 k_+，k_- 为常数，故 K 也为常数，称为质量作用定律平衡常数。若浓度用分压表示，则得

$$K_p = \frac{k_+}{k_-} = \frac{(p_{C,eq})^c(p_{D,eq})^d}{(p_{A,eq})^a(p_{B,eq})^b} = \prod_B (p_{B,eq})^{\nu_B} \tag{8-37}$$

由于 K_p 是从质量作用定律得来，故称为质量作用定律压力平衡常数。质量作用定律是一经验定律，所以 K_p 又称为经验压力平衡常数，通常简称为压力平衡常数。K_p 是有单位的，具体单位决定于选用的压力单位和化学计量方程，K_p 与标准态的选取无关，它可从实验测量化学平衡时各物质的平衡分压而求得。

2．经验浓度平衡常数 K_c

若式(8－36)中浓度用物质的量浓度 c 表示，则有

$$K_c = \frac{(c_{C,eq})^c(c_{D,eq})^d}{(c_{A,eq})^a(c_{B,eq})^b} = \prod_B (c_{B,eq})^{\nu_B} \tag{8-38}$$

K_c 称为经验浓度平衡常数，简称浓度平衡常数。它也是有单位的，其单位决定于选用的浓度单位和化学计量方程，也与标准态选取无关，它可以从实验测量化学平衡时各物质的平衡浓度而求得。用 $p = cRT$ 代入式(8－37)，则得

$$K_p = K_c(RT)^{\sum_B \nu_B} \tag{8-39}$$

3．物质的量平衡常数 K_n

根据 Dalton 分压定律，有

$$p_{B,eq} = \frac{n_{B,eq}}{\sum_B n_{B,eq}} \cdot p \tag{8-40}$$

将式(8-40)代入式(8-37)得

$$K_p = \left(\prod_B n_{B,eq}^{\nu_B}\right)\left(\frac{p}{\sum_B n_{B,eq}}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

则

$$K_n = \prod_B n_{B,eq}^{\nu_B} = K_p\left(\frac{p}{\sum_B n_{B,eq}}\right)^{-\sum_B \nu_B} \tag{8-41}$$

从式(8-41)可看出 K_n 是有单位的，单位为 $mol^{\sum_B \nu_B}$，此外 K_n 不仅与 T 有关，而且与平衡时体系的总压 p 有关。

4．摩尔分数平衡常数 K_x

理想气体反应体系中的平衡组成，可以用平衡分压，平衡浓度或摩尔分数来表示，因此反应平衡常数 K 相应地就有 K_p、K_c 或 K_x。将 $p_{B,eq} = x_{B,eq} \cdot p$ 代入式(8-37)得

$$K_p = \left(\prod_B x_{B,eq}^{\nu_B}\right) \cdot p^{\sum_B \nu_B}$$

或

$$K_x = \prod_B x_{B,eq}^{\nu_B} = K_p \cdot p^{-\sum_B \nu_B} \tag{8-42}$$

可看出，K_x 是没有单位的，它是 T、p 的函数。

8.1.2.3 标准平衡常数与经验平衡常数之间的关系

从式(8-17)和式(8-37)可得到

$$K_p^{\ominus} = K_p(p^{\ominus})^{-\sum_B \nu_B} \tag{8-43}$$

从式(8-33)和式(8-38)可得到

$$K_c^{\ominus} = K_c(c^{\ominus})^{-\sum_B \nu_B} \tag{8-44}$$

若规定 $p^{\ominus} = 1atm$, $c^{\ominus} = 1mol \cdot dm^{-3}$，则 $K_p^{\ominus}$ 与 K_p、$K_c^{\ominus}$ 与 K_c 之间在数值上是相等的，区别仅在于前者无单位而后者有单位，前者可由热力学数据直接求得，而后者可由直接实验测量求得。

最后应强调指出，平衡常数的数值与化学反应计量方程的写法有关，所以在说某反应的平衡常数时，除指明温度外，还须给出化学计量方程，同时还要说明是标准平衡常数还是经验平衡常数。

8.1.2.4 利用平衡常数计算平衡组成及平衡转化率

若知道了平衡常数，即可计算出平衡时组成，若知道体系的原始组成，即可求平衡转化率、平衡产率。

1．平衡转化率

平衡转化率又称理论转化率或称最高转化率，它表示平衡后反应物转化为产

品的百分数。平衡转化率依赖于平衡条件。它与转化率的含义不同,转化率是指实际情况下,反应结束后反应物转化的百分数。由于实际情况往往不能达到平衡,所以实际转化率常低于平衡转化率,而转化率的极限就是平衡转化率。但经常人们将平衡转化率简称为转化率。

$$\text{平衡转化率}=\frac{\text{某反应物消耗掉的数量}}{\text{该反应物原始数量}}\times 100\%$$

2. 平衡产率

在工业上常用"产率"(或称收率)来表示反应进行的程度。平衡转化率是以原料的消耗来衡量反应的限度。而平衡产率则是从产品的数量来衡量反应的限度。

$$\text{平衡产率}=\frac{\text{平衡时主要产品数量}}{\text{原料按化学反应式全部变为主要产品时所应得产品数量}}\times 100\%$$

当有副反应时,平衡产率总比平衡转化率低。在本书中只采用(平衡)转化率概念。

3. 计算程序

(1) 写出与所用平衡常数值相对应的化学计量方程。

(2) 列出反应起始时各物质的物质的量。

(3) 列出反应达平衡时各物质的物质的量。

(4) 列出平衡时各物质的分压或浓度。

(5) 将平衡分压(或浓度)代入相应的平衡常数表达式。

(6) 解方程。

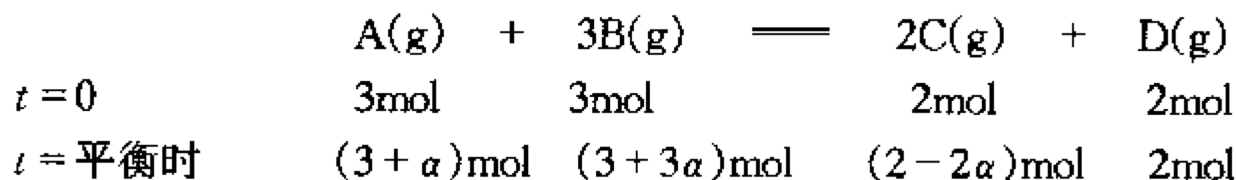
例 8-3　设反应 $A(g)+3B(g)═2C(g)$ 在温度 T 下的 $K_p=1.0\times10^{-4}(101\ 325\text{Pa})^{-2}$。今有一混合理想气体,含 A30%,B30%,C20%,D20%(D 不参加反应)(分子数百分比)。求在温度 T 及 $4\times(101\ 325\text{Pa})$ 压力下,反应达到平衡后各气体的分压。

解　在给定条件下先确定反应的方向,

$$Q_p=\frac{p_C^2}{p_A\cdot p_B^3}=\frac{(0.2p)^2}{(0.3p)(0.3p)^3}=\frac{16.46}{p^2}=\frac{16.46}{(4\times101\ 325\text{Pa})^2}$$

$$=1.029\times(101\ 325\text{Pa})^{-2}$$

由于 $Q_p>K_p$,故反应由右向左进行。取起始时 3mol A 为计算基准,设平衡时生成 α(mol)的 A。



	A(g)	+	3B(g)	═	2C(g)	+	D(g)
$t=0$	3mol		3mol		2mol		2mol
$t=$平衡时	$(3+\alpha)$mol		$(3+3\alpha)$mol		$(2-2\alpha)$mol		2mol

$$\sum_B n_{B,eq}=2(5+\alpha)\text{mol}$$

平衡时分压 $\frac{3+\alpha}{2(5+\alpha)}\cdot p, \frac{3(1+\alpha)}{2(5+\alpha)}\cdot p, \frac{1-\alpha}{5+\alpha}\cdot p$

$$K_p = \frac{\{[(1-\alpha)/(5+\alpha)]\cdot p\}^2}{\frac{(3+\alpha)p}{2(5+\alpha)}\cdot\left[\frac{3(1+\alpha)p}{2(5+\alpha)}\right]^3} = 1.0\times10^{-4}\times(101\ 325\text{Pa})^{-2}$$

将 $p=4\times101\ 325\text{Pa}$ 代入，用尝试法解出 $\alpha=0.952$。

$$p_{A,eq}=\frac{3+0.952}{2(5+0.952)}\times4\times101\ 325\text{Pa}=1.33\times101\ 325\text{Pa}$$

$$p_{B,eq}=\frac{3(1+0.952)}{2(5+0.952)}\times4\times101\ 325\text{Pa}=1.97\times101\ 325\text{Pa}$$

$$p_{C,eq}=\frac{1-0.952}{5+0.952}\times4\times101\ 325\text{Pa}=0.03\times101\ 325\text{Pa}$$

$$p_{D,eq}=p-(p_{A,eq}+p_{B,eq}+p_{C,eq})=0.67\times101\ 325\text{Pa}$$

例8-4 反应 $H_2(g)+D_2(g)$══$2HD(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})=-2.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。在25℃时将0.3mol H_2 和0.1mol D_2 放入2L容器中。试计算 H_2、D_2 和HD的平衡量。

解	$H_2(g)$	+	$D_2(g)$	══	$2HD(g)$
$t=0$	0.3mol		0.1mol		0mol
$t=$平衡时	$(0.3-x)$mol		$(0.1-x)$mol		$2x$mol

（设平衡时已反应掉的 H_2 的物质的量为 $x$mol）

$$K_p^\ominus=\exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{-2\ 930}{8.314\times298.15}\right)=3.26$$

$$K_p^\ominus=3.26=\frac{(p_{HD}/p^\ominus)^2}{(p_{H_2}/p^\ominus)(p_{D_2}/p^\ominus)}=\frac{(p_{HD})^2}{(p_{H_2})(p_{D_2})}$$

$$=\frac{(n_{HD}RT/V)^2}{(n_{H_2}RT/V)(n_{D_2}RT/V)}$$

$$=\frac{(n_{HD})^2}{(n_{H_2})(n_{D_2})}$$

$$3.26=\frac{(2x)^2}{(0.3-x)(0.1-x)}$$

$$0.227x^2+0.4x-0.03=0$$

$x=0.072$（-1.83 为不合理的解，舍去），因此平衡量分别为

$n_{H_2}=0.228\text{mol}$ $n_{D_2}=0.028\text{mol}$ $n_{HD}=0.144\text{mol}$

8.1.3　平衡常数的求算

8.1.3.1　平衡常数的直接测定

经验平衡常数可以由实验测定平衡组成来求算。实验测定平衡组成，就是测定平衡时各反应组分的浓度或换算成分压。测定平衡浓度时，视具体情况可以采用物理的或化学的方法。

(1) 物理方法：通过物理性质的测定求出平衡时的组成。例如测定体系的折光率、电导率、旋光度、吸光度、色谱定量分析、压力或容积的改变等。用这些方法进行测定时一般不会扰乱体系的平衡。但要求这些物理性质与平衡时组分的浓度之间呈线性关系。只有测定的物理性质不再随时间改变时，方能表示平衡时某组分的浓度。

(2) 化学方法：利用化学分析的方法可测定平衡体系中各物质的浓度。但是加入试剂往往会发生平衡的移动而产生误差。为了避免这一误差，在分析时可采用降温使平衡"冻结"。若反应需有催化剂才能进行，可以移去催化剂使反应"停止"。对于溶液中进行的反应，可以采用加入大量的溶剂把溶液冲稀等方法，使平衡移动的速度小到可忽略的程度。

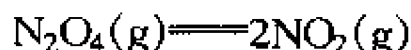
平衡测定的前提是所测的组成必须确保是平衡时的组成。通常可采用下面几种方法判断所研究的体系是否确已达到平衡。

(1) 体系若已达平衡，只要外界条件不变，体系中各物质的浓度应不随时间变化。

(2) 温度一定，由正向或逆向反应的平衡组成算得的平衡常数应一致。

(3) 任意改变参加反应各物质的最初浓度，达平衡后所得到的平衡常数应相同。

例 8-5　在 0.500L 的容器中装有 1.588gN_2O_4，在 25℃时按下式进行部分离解：



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

实验测得解离平衡时总压力为 101 325Pa。试求其离解度 α 及平衡常数 K_p。

解　　$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

$t=0$ 时刻　　n　　　0

$t=$平衡时　$n(1-\alpha)$　　$2n\alpha$

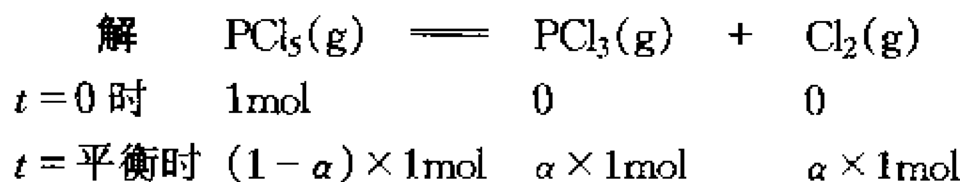
$$\sum_B n_{B,eq} = n(1+\alpha)$$

$$pV = \sum_B n_{B,eq}RT = n(1+\alpha)RT$$

$$\alpha=\frac{pV}{nRT}-1=\frac{101\ 325\mathrm{N\cdot m^{-2}}\times0.500\times10^{-3}\mathrm{m^3}}{\dfrac{1.588\times10^{-3}\mathrm{kg}}{92.02\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\times8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298.15\mathrm{K}}-1=0.184$$

$$K_p=\frac{\left[\dfrac{2n\alpha}{n(1+\alpha)}\cdot p\right]^2}{\left[\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}\right]\cdot p}=\frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)^2}\cdot p=\frac{(2\times0.184)^2}{1-(0.184)^2}\times101\ 325\mathrm{Pa}=14.2\mathrm{kPa}$$

例8-6 在25℃、101 325Pa下，1mol PCl_5 部分离解为 PCl_3 和 Cl_2，当达到平衡时，混合物的密度为 $2.695\mathrm{g\cdot L^{-1}}$。试计算 PCl_5 的离解度 α 及反应的 K_p。



解 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

$t=0$ 时 1mol 0 0

$t=$ 平衡时 $(1-\alpha)\times1\mathrm{mol}$ $\alpha\times1\mathrm{mol}$ $\alpha\times1\mathrm{mol}$

$\sum_B n_{B,eq}=(1+\alpha)\mathrm{mol}$ 若不离解，$n_0=1\mathrm{mol}$，密度

$$\rho_0=\frac{W}{V_0}=\frac{Mp}{RT}=\frac{208.5\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\times101\ 325\mathrm{N\cdot m^{-2}}}{8.314\mathrm{N\cdot m\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times523.15\mathrm{K}}$$
$$=4.857\mathrm{kg\cdot m^{-3}}=4.857\mathrm{g\cdot L^{-1}}$$

离解平衡时，$\sum_B n_{B,eq}=(1+\alpha)\mathrm{mol}$，密度 $\rho=2.695\mathrm{g\cdot L^{-1}}$

$$\frac{n_0}{\sum_B n_{B,eq}}=\frac{\rho}{\rho_0}=\frac{1}{1+\alpha}=\frac{2.695}{4.857}$$

$$\alpha=\frac{4.857-2.695}{2.695}=0.802$$

$$K_p=K_n\left(\frac{p}{\sum_B n_{B,eq}}\right)^{\sum_B\nu_B}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\times\frac{p}{1+\alpha}$$
$$=\frac{\alpha^2p}{1-\alpha^2}=\frac{(0.802)^2}{1-(0.802)^2}\times101\ 325\mathrm{Pa}$$
$$=182.66\mathrm{kPa}$$

8.1.3.2 由热力学函数表册数据求 $K_p^\ominus$

由式(8-18)可得

$$K_p^\ominus=\exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT) \tag{8-45}$$

由25℃时的热力学函数表册数据可求得化学反应的标准摩尔Gibbs自由能 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\mathrm{K})$，再用式(8-45)即可求算出化学反应的标准压力平衡常数 $K_p^\ominus$。下面介绍几种常用的求算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法。

1．由标准生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

在第 4 章已讨论物质标准 Gibbs 生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的定义，从化学手册里能查到许多物质 25℃ 的 $\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B}, 298.15\mathrm{K})$。化学反应的标准摩尔 Gibbs 自由能等于各反应组分的标准生成 Gibbs 自由能的代数和。即

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\mathrm{K}) = \sum_B [\nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B}, 298.15\mathrm{K})]_{产物} - \sum_B [|\nu_B| \Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B}, 298.15\mathrm{K})]_{反应物} \quad (8-46)$$

例 8－7　目前工业制备苯乙烯都是采用乙苯脱氢的方法。即



$$C_5H_6C_2H_5(g) \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2(g) + H_2(g)$$

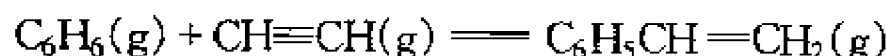
现有人建议用以下的方案：

(1) 乙苯氧化脱氢，即



$$C_6H_5C_2H_5(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2(g) + H_2O(g)$$

(2) 苯和乙炔直接合成苯乙烯，即



$$C_6H_6(g) + CH{\equiv}CH(g) \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2(g)$$

试估计此二方案有否实现的可能性？其标准平衡常数 $K_p^\ominus$ 将为若干？

解　由附录热力学函数表数据查得在 25℃ 的 $\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B})$ 为：

物　质	乙 苯	苯乙烯	乙 炔	水(气)	苯
$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B})/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	119.7	231.8	209.2	−228.6	129.08

对于稳定单质，$\Delta_f G_m^\ominus(稳定单质) = 0$

对(1)反应，则有

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= [\Delta_f G_m^\ominus(苯乙烯) + \Delta_f G_m^\ominus(H_2O(g))] - \Delta_f G_m^\ominus(乙苯) \\ &= [213.8\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} + (-228.6\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})] - 119.7\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \\ &= -134.5\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$，则

$$\lg K_p^\ominus = \frac{134.5 \times 10^3}{8.314 \times 298.15 \times 2.303} = 23.56$$

$$K_p^\ominus = 3.63 \times 10^{23}$$

对(2)反应，有

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(苯乙烯) - [\Delta_f G_m^\ominus(苯) + \Delta_f G_m^\ominus(乙炔)] \\ &= [213.8 - (129.1 + 209.2)]\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \\ &= -124.5\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

根据

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$$

$$\lg K_p^\ominus = \frac{124.5\times10^3}{8.314\times298.15\times2.303} = 21.81$$

$$K_p^\ominus = 6.44\times10^{21}$$

故以上两方案的反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 均小于 $-40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，而且所求得的平衡常数均很大。因此从热力学观点看是可以实现的。

2. 由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

按定义，恒温下 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$，所以已知标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$，即可按上式计算标准摩尔反应自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$。在热力学中讲过标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可由标准摩尔生成焓按下式计算

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \sum_B (\nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B))_{产物} - \sum_B (|\nu_B| \Delta_f H_m^\ominus(B))_{反应物} \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \end{aligned} \tag{8-47}$$

标准摩尔反应熵 $\Delta S_m^\ominus$ 可按下式计算

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B) \\ &= \sum_B [\nu_B S_m^\ominus(B)]_{产物} - \sum_B [|\nu_B| S_m^\ominus(B)]_{反应物}\end{aligned} \tag{8-48}$$

例 8-8 已知有关物质在 298.15K 时的热力学数据如下：

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus(B)/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus(B)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
$CH_4(g)$	-74.81	187.9
$H_2O(g)$	-241.82	188.72
$CO_2(g)$	-393.51	213.6
$H_2(g)$	0	130.57

求 25℃时反应 $CH_4(g) + 2H_2O(g) \xlongequal{} CO_2(g) + 4H_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K_p^\ominus$。

解 根据式(8-47)，有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) + 4\Delta_f H_m^\ominus(H_2,g) - [\Delta_f H_m^\ominus(CH_4,g) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)] \\ &= [(-393.51) - (-74.81 - 2\times241.82)]\text{kJ}\cdot\text{mol} \\ &= 164.94\text{kJ}\cdot\text{mol}\end{aligned}$$

由式(8-48)

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(CO_2,g) + 4S_m^\ominus(H_2,g) - [S_m^\ominus(CH_4,g) + 2S_m^\ominus(H_2O,g)] \\ &= [213.6 + 4\times130.57 - (187.9 + 2\times188.72)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 170.54\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

于是 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T_r \Delta S_m^\ominus$

$$= [164.94 - 298.15\times170.54\times10^{-3}]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 114.093\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

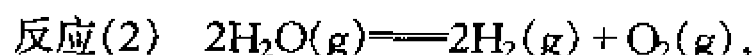
$$\ln K_p^{\ominus} = \frac{-\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = \frac{-114.093\times 10^3}{8.314\times 298.15} = -46.027$$

$$K_p^{\ominus} = 1.025\times 10^{-20}$$

3. 由有关反应计算 $\Delta_r G_m^{\ominus}$

因为 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是状态函数的改变量，只由始终态决定而与变化所经过的途径无关，因此，和反应的热效应 ΔH 可以通过有关反应的已知热效应求得一样，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 也可通过有关反应的已知 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 而求得。

例 8－9　求 25℃时反应(1)$2CO_2(g)$══$2CO(g)+O_2(g)$的 $\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}$之值。已知下列反应的 $\Delta G_m^{\ominus}$



反应(2)　$2H_2O(g)$══$2H_2(g)+O_2(g)$，

$$\Delta_r G_{m,2}^{\ominus} = 457.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



反应(3)　$CO_2(g)+H_2(g)$══$H_2O(g)+CO(g)$

$$\Delta_r G_{m,3}^{\ominus} = 28.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

解　由于(2)＋2×(3)＝(1)，所以

$$\Delta_r G_{m,1}^{\ominus} = \Delta_r G_{m,2}^{\ominus} + 2\Delta_r G_{m,3}^{\ominus} = 457.3 + 2\times 28.5 = 514.3(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

由于 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和标准平衡常数 $K_p^{\ominus}$ 是对数关系，有关 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的相加或相减对应着 $K_p^{\ominus}$ 的相乘或相除。因此对上述例子来说应有

$$-RT\ln K_{p,1}^{\ominus} = -RT\ln K_{p,2}^{\ominus} - RT\ln K_{p,3}^{\ominus}$$

故

$$K_{p,1}^{\ominus} = K_{p,2}^{\ominus}\cdot K_{p,3}^{\ominus}$$

即反应(1)的 $K_{p,1}^{\ominus}$可由反应(2)和(3)的 $K_p^{\ominus}$ 来求算。

8.1.3.3　用统计力学方法从分子结构数据求算 $K_p^{\ominus}$

从热力学的观点看，化学平衡是任意两种以上的物质或状态之间达成的宏观平衡。从统计力学看，化学平衡是体系中不同的粒子运动状态之间达成的平衡。粒子的不同不再以它们的化学特性为特征，而是以它们各种运动能量的不同为特征。宏观状态的改变必定伴随着能量的变化，而能量的变化是以粒子运动状态的改变为依据的。因此，化学平衡的计算在统计力学中归结为计算粒子的各种运动状态和能量的问题。由于化学平衡体系是复杂的力学体系，所以只有在理想化的条件下，统计力学计算才能获得圆满的结果。下面我们用统计力学方法从分子的结构数据计算出近独立非定域粒子体系(理想气体)化学反应的平衡常数。

1. 化学反应体系的公共能量零点

在本书第 5 章中计算各种分子的配分函数时，是以分子各种运动形式的基态作为能量零点的。各种分子各有自己的能量坐标原点，但我们规定分子在基态时的能量为零，从而得到全部热力学函数在 0K 时均为零。

在有几种物质共存的化学平衡体系中，不能各种物质各自有一个坐标原点，而必须有一个公共的能量标度，才能表示出各种物质间的能量差，表示出各种物质参加化学反应能力的大小。公共的能量标度是任意选取的，选择任一能值规定它为零，作为计算各种物质能量的起点。在这公共的能量标度下，一个分子在基态时相对于公共能量零点的能值为 ε_0，ε_0 称为分子的零点能。在 0K 时，分子一定在基态，1mol 物质在 0K 时的能值为 $U_0 = L\varepsilon_0$，U_0 称为物质的摩尔零点能。

在本书第 5 章中定义的分子配分函数是以分子各种运动形式的最低能级为能量零点的。

$$q = \sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)$$

现在选用公共的能量标度后，一个分子的配分函数为

$$\begin{aligned} q_{U_0} &= \sum_j g_j \exp[-(\varepsilon_0 + \varepsilon_j)/kT] \\ &= \exp(-\varepsilon_0/kT)\sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j/kT) = \exp(-\varepsilon_0/kT)q \\ &= \exp(-U_m(0K)/RT)q \end{aligned} \quad (8-49)$$

式(8-49)代表能量坐标变换时，粒子配分函数的变化，即能量坐标原点由分子基态变到公共能量零点时，配分函数前面乘上 Boltzmann 因子 $\exp\left[\frac{-U_m(0K)}{RT}\right]$，将式(8-49)取对数后得

$$\ln q_{U_0} = \ln q - \frac{U_m(0K)}{RT} \quad (8-50)$$

对 T 微分得

$$\frac{\partial \ln q_{U_0}}{\partial T} = \frac{\partial \ln q}{\partial T} + \frac{U_m(0K)}{RT^2} \quad (8-51)$$

对 1mol 物质，由于这种变换，全部能量函数均要多出一个常数项 $U_m(0K)$，而熵和热容不受这种能量坐标变换的影响。对近独立非定域粒子体系来说，选用公共能量标度后，各摩尔热力学函数的表达式分别为

$$U_m = RT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + U_m(0K) \quad (8-52)$$

$$S_m = R + R\ln\frac{q}{L} + RT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (8-53)$$

$$A_m = -RT - RT\ln\frac{q}{L} + U_m(0K) \quad (8-54)$$

$$G_m = -RT\ln\frac{q}{L} + U_m(0K) \quad (8-55)$$

$$H_m = RT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{p,N} + U_m(0K) \tag{8-56}$$

$$\mu_m = -RT\ln\frac{q}{L} + U_m(0K) \tag{8-57}$$

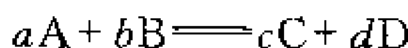
$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)\left[RT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}\right] \tag{8-58}$$

式中 L 为 Avogadro 常数。单个分子的化学势为

$$\mu = -kT\ln\frac{q}{N} + \frac{U_m(0K)}{L} \tag{8-59}$$

2. 化学平衡常数的统计表达式

对于理想气体化学反应



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

其化学平衡的条件为

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D \tag{8-60}$$

将式(8-59)代入式(8-60)得

$$a\left(-kT\ln\frac{q_A}{N_A} + \frac{U_m(0K,A)}{L}\right) + b\left(-kT\ln\frac{q_B}{N_B} + \frac{U_m(0K,B)}{L}\right)$$
$$= c\left(-kT\ln\frac{q_C}{N_C} + \frac{U_m(0K,C)}{L}\right) + d\left(-kT\ln\frac{q_D}{N_D} + \frac{U_m(0K,D)}{L}\right)$$

或

$$a\left(-\ln\frac{q_A}{N_A} + \frac{U_m(0K,A)}{LkT}\right) + b\left(-\ln\frac{q_B}{N_B} + \frac{U_m(0K,B)}{LkT}\right)$$
$$= c\left(-\ln\frac{q_C}{N_C} + \frac{U_m(0K,C)}{LkT}\right) + d\left(-\ln\frac{q_D}{N_D} + \frac{U_m(0K,D)}{LkT}\right) \tag{8-61}$$

以式(8-61)为依据,分别推导出以分子配分函数表示的各种平衡常数的表达式

(1) 浓度平衡常数表达式

利用化学平衡条件式(8-61),并令

$$\Delta_r U_m(0K) = cU_m(0K,C) + dU_m(0K,D) - aU_m(0K,A) - bU_m(0K,B)$$

$\Delta_r U_m(0K)$表示化学计量数摩尔的处于基态的反应物完全反应变为化学计量数摩尔的处于基态的产物的零点能的差值,在 0K 时,物质一定处于基态,故$\Delta_r U_m(0K)$又称为化学反应体系 0K 时摩尔内能的变化,简称化学反应的摩尔零点能。

将式(8-61)整理得

$$\frac{\dfrac{q_A^a}{N_A^a}\cdot\dfrac{q_B^b}{N_B^b}}{\dfrac{q_C^c}{N_C^c}\cdot\dfrac{q_D^d}{N_D^d}} = \exp\left[\frac{-\Delta_r U_m(0K)}{LkT}\right] \tag{8-62}$$

式中的每种物质的分子配分函数 q 是以分子的基态为能量零点。q 可表示为

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_V \cdot q_e = q_t \cdot q_{int} = q'_t \cdot V \cdot q_{int}$$

在化学反应前后，分子的核运动状态一般不会发生变化，故常不考虑核运动配分函数。令 $f = q'_t \cdot q_{int}$，它表示除体积因子外的一个分子的配分函数，其单位为 V^{-1}。在恒容反应体系中，则有 $q_A = f_A \cdot V$；$q_B = f_B \cdot V$；$q_c = f_c \cdot V$；$q_D = f_D \cdot V$。

将这些分子配分函数代入式(8-62)，整理后得

$$\frac{\left(\frac{N_C}{V}\right)^c \left(\frac{N_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{N_A}{V}\right)^a \left(\frac{N_B}{V}\right)^b} = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \exp\left[-\frac{\Delta_r U_m(0K)}{LkT}\right] \qquad (8-63)$$

式中右方对于指定反应，它仅是 T 的函数，与参加反应的物质的数量无关，在 T 一定时，式(8-63)右方是常数，故左方也是一常数，可用常数 $K_N(T)$ 表示，则就得到用浓度$\left(单位体积内的分子数\frac{N}{V}\right)$表示的平衡常数 $K_N(T)$ 的统计表达式

$$K_N(T) = \frac{\left(\frac{N_C}{V}\right)^c \left(\frac{N_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{N_A}{V}\right)^a \left(\frac{N_B}{V}\right)^b} = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \exp\left[-\frac{\Delta_r U_m(0K)}{RT}\right] \qquad (8-64)$$

(2) 标准压力平衡常数

将式(8-62)中 $\frac{q_A}{N_A}$ 表示为

$$\frac{q_A}{N_A} = \frac{f_A \cdot V}{N_A} = \frac{f_A \cdot kT}{p_A}$$

等式右方分子和分母同乘上选择的标准态压力 $p^\ominus$，则可写成

$$\frac{q_A}{N_A} = \frac{f_A kT}{p^\ominus} \cdot \frac{p^\ominus}{p_A} \qquad (8-65)$$

同理有

$$\frac{q_B}{N_B} = \frac{f_B kT}{p^\ominus} \cdot \frac{p^\ominus}{p_B} \qquad (8-66)$$

$$\frac{q_C}{N_C} = \frac{f_C kT}{p^\ominus} \cdot \frac{p^\ominus}{p_C} \qquad (8-67)$$

$$\frac{q_D}{N_D} = \frac{f_D kT}{p^\ominus} \cdot \frac{p^\ominus}{p_D} \qquad (8-68)$$

将式(8-65)～(8-68)代入式(8-64)，整理后得

$$K_p^{\ominus}=\frac{\left(\frac{p_C}{p^{\ominus}}\right)^c\left(\frac{p_D}{p^{\ominus}}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right)^a\left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^b}=\frac{\left(\frac{f_C kT}{p^{\ominus}}\right)^c\left(\frac{f_D kT}{p^{\ominus}}\right)^d}{\left(\frac{f_A kT}{p^{\ominus}}\right)^a\left(\frac{f_B kT}{p^{\ominus}}\right)^b}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m(0K)}{RT}\right] \tag{8-69}$$

或表示为

$$K_p^{\ominus}=\prod_B f_B^{\nu_B}\left(\frac{kT}{p^{\ominus}}\right)^{\sum_B \nu_B}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m(0K)}{RT}\right] \tag{8-70}$$

式(8－69)中右方与分子性质、温度、标准态压力 $p^{\ominus}$ 有关,对于给定反应体系,确定标准态后,在 T 一定时为一常数,故等式左方 $K_p^{\ominus}$ 也为一常数。这就得到标准压力平衡常数 $K_p^{\ominus}$ 的表达式。

若将式(8－69)中 $kT/p^{\ominus}$ 应用理想气体状态方程 $\frac{kT}{p^{\ominus}}=\frac{V^{\ominus}}{L}$,则有 $\frac{f_A kT}{p^{\ominus}}=\frac{f_A\cdot V^{\ominus}}{L}=\frac{q_A^{\ominus}}{L}$; $\frac{f_B kT}{L}=\frac{q_B^{\ominus}}{L}$; $\frac{f_C kT}{L}=\frac{q_C^{\ominus}}{L}$; $\frac{f_D kT}{L}=\frac{q_D^{\ominus}}{L}$。将这些关系式代入式(8－69)得

$$K_p^{\ominus}=\frac{\left(\frac{q_C^{\ominus}}{L}\right)^c\left(\frac{q_D^{\ominus}}{L}\right)^d}{\left(\frac{q_A^{\ominus}}{L}\right)^a\left(\frac{q_B^{\ominus}}{L}\right)^b}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m(0K)}{RT}\right]$$

$$=\prod_B\left(\frac{q_B^{\ominus}}{L}\right)^{\nu_B}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m(0K)}{RT}\right] \tag{8-71}$$

式中 $q_B^{\ominus}$ 是一个 B 分子在标准态时的全配分函数。式(8－70)与式(8－71)是等效的。

从上面的讨论可看出,只要知道反应物与生成物的分子的配分函数,利用上列统计力学表达式,就能从理论上计算化学平衡常数。如何求理想气体分子的配分函数已在本书第 5 章讨论过。要计算化学平衡常数,还需知道 $\Delta_r U_m(0K)$。下面介绍求 $\Delta_r U_m(0K)$的方法。

3. 求算 $\Delta_r U_m(0K)$的方法

求 $\Delta_r U_m(0K)$最简便的方法是反应物和产物不仅在基态,而且各自均在标准态 $p^{\ominus}$,以 $\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)$代替 $\Delta_r U_m(0K)$。则有

$$\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)=[cU_m^{\ominus}(0K,C)+dU_m^{\ominus}(0K,D)]-[aU_m^{\ominus}(0K,A)+bU_m^{\ominus}(0K,B)]$$
$$=\sum_B \nu_B U_m^{\ominus}(0K,B)$$

$\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)$可称为 0K 时化学反应的标准摩尔内能。下面介绍几种求 $\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)$的方法。

(1) 量热法

对 1mol 理想气体,在标准态时,有

$$H_m^\ominus(T)=U_m^\ominus(T)+pV=U_m^\ominus(T)+RT$$

所以标准反应热为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta_r U_m^\ominus(T)+\sum_B \nu_B RT$$

在 0K 时,$\Delta_r H_m^\ominus(0K)=\Delta_r U_m^\ominus(0K)$。根据 Kirchhoff 定律,则有

$$\Delta_r U_m^\ominus(0K)=\Delta_r H_m^\ominus(T)-\int_0^T\sum_B \nu_B c_{p,m}^\ominus(T)dT$$

只要知道某一温度下的标准反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$,再有充分的各物质的 $c_{p,m}^\ominus$数据,即可求得 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$。

(2) 表册法

在标准态时,由式(8-56)得

$$H_m^\ominus(T)=RT^2\left(\frac{\partial \ln q^\ominus}{\partial T}\right)_p+U_m^\ominus(0K)$$

$$H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)=RT^2\left(\frac{\partial \ln q^\ominus}{\partial T}\right)_p$$

或

$$\frac{H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}=RT\left(\frac{\partial \ln q^\ominus}{\partial T}\right)_p \tag{8-72a}$$

根据光谱数据求出标准态时各物质的分子配分函数 $q^\ominus$,再计算出各种物质在不同温度下的$[H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)]/T$ 值,此值称为焓函数(enthalpy function),已列成表册(见上册附录),可以查用。若查得 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$和$[H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)]/T$ 值,则

$$\Delta_r U_m^\ominus(0K)=\Delta_r H_m^\ominus(T)-T\Delta[H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)]/T \tag{8-72b}$$

(3) 由分子的离解能求 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$

若选取参加反应的各分子 A、B、C、D 完全离解成原子时,原子的基态能量作为计算配分函数的公共能量零点,则 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$可由各分子的离解能数据来计算。分子的离解能是组成分子的各原子都处于基态时能量与分子基态的能量之差。例如,对 A 分子来说,若其离解能为 D_A,则 D_A 是以离解后的原子基态为能量零点的。根据 D_A 的定义可表示为

$$D_A=0-\varepsilon_{0,A}^\ominus=-\varepsilon_{0,A}^\ominus$$

式中 0 表示离解后的原子基态的能量,$\varepsilon_{0,A}^\ominus$表示一个 A 分子在标准态下,在 0K 时(分子的基态)以原子基态为能量零点的能量。同理有

$$D_B=-\varepsilon_{0,B}^\ominus \quad D_C=-\varepsilon_{0,C}^\ominus \quad D_D=-\varepsilon_{0,D}^\ominus$$

根据 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$的定义,则有

$$
\begin{aligned}
&\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)\\
&=[cU_m^{\ominus}(0K,C)+dU_m^{\ominus}(0K,D)]-[aU_m^{\ominus}(0K,A)+bU_m^{\ominus}(0K,B)]\\
&=(cL\varepsilon_{0,C}^{\ominus}+dL\varepsilon_{0,D}^{\ominus})-(aL\varepsilon_{0,A}^{\ominus}+bL\varepsilon_{0,B}^{\ominus})\\
&=L[c(-D_C)+d(-D_D)-a(-D_A)-b(-D_B)]\\
&=L(aD_A+bD_B-cD_C-dD_D) \qquad (8-73)
\end{aligned}
$$

由式(8－73)求 $\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)$,至少对双原子分子气体反应提供了切实可行的途径,因为双原子分子的离解能已积累了比较丰富的数据。

4. 由分子结构数据求平衡常数

(1) 分子数不变的反应

对于 AB＋CD══AC＋BD 这类反应,$\sum_B \nu_B=0$,且 $a=b=c=d=1$。式(8－69)可写成

$$
\begin{aligned}
K_p^{\ominus}&=\frac{f_{AC}\cdot f_{BD}}{f_{AB}\cdot f_{CD}}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)}{RT}\right]\\
&=\frac{(q_t'\cdot q_{int})_{AC}\cdot(q_t'\cdot q_{int})_{BD}}{(q_t'\cdot q_{int})_{AB}\cdot(q_t'\cdot q_{int})_{CD}}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)}{RT}\right] \qquad (8-74)
\end{aligned}
$$

式中 $q_t'=(2\pi MkT)^{\frac{3}{2}}/h^3=(2\pi MkT)^{\frac{3}{2}}/(L^{\frac{3}{2}}h^3)$,其中只有摩尔质量 M 与物质种类有关,其他各物理量对各物质都相同,可在 $K_p^{\ominus}$ 中消去。在式(8－74)中,平动配分函数项成为

$$\left(\frac{M_{AC}\cdot M_{BD}}{M_{AB}\cdot M_{CD}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

在内配分函数 q_{int}中,核状态在反应前后不变,所以核自旋配分函数 q_n 在化学平衡常数计算中可不考虑,$q_{int}=q_r\cdot q_v\cdot q_e$。大多数双原子分子中的电子在基态,且 $g_{e,0}=1$,所以 $q_e=1$。双原子分子的转动配分函数为

$$q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}=\frac{T}{\sigma\Theta_r}$$

式中只有 I(或 Θ_r)和 σ 与物质种类有关,其他量在 $K_p^{\ominus}$ 式中可消去,所以式(8－74)中的转动配分函数部分是

$$\frac{\sigma_{AB}\cdot\sigma_{CD}}{\sigma_{AC}\cdot\sigma_{BD}}\cdot\frac{I_{AC}\cdot I_{BD}}{I_{AB}\cdot I_{CD}} \quad 或 \quad \frac{\sigma_{AB}\cdot\sigma_{CD}}{\sigma_{AC}\cdot\sigma_{BD}}\cdot\frac{\Theta_{r,AB}\cdot\Theta_{r,CD}}{\Theta_{r,AC}\cdot\Theta_{r,BD}}$$

双原子分子的振动配分函数 q_v 为

$$q_v=(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1}=(1-e^{-10})\approx 1$$

故可作下列近似,误差不致太大

$$\frac{q_{v,AC}\cdot q_{v,BD}}{q_{v,AB}\cdot q_{v,CD}}\approx 1$$

将这些结果代入式(8－74)得

$$K_p^{\ominus}=\left(\frac{M_{AC}\cdot M_{BD}}{M_{AB}\cdot M_{CD}}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{I_{AC}\cdot I_{BD}}{I_{AB}\cdot I_{CD}}\right)\left(\frac{\sigma_{AB}\cdot\sigma_{CD}}{\sigma_{AC}\cdot\sigma_{BD}}\right)\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)}{RT}\right] \qquad (8-75)$$

或

$$K_p^{\ominus}=\left(\frac{M_{AC}\cdot M_{BD}}{M_{AB}\cdot M_{CD}}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\sigma_{AB}\cdot\sigma_{CD}}{\sigma_{AC}\cdot\sigma_{BD}}\right)\left(\frac{\Theta_{r,AB}\cdot\Theta_{r,CD}}{\Theta_{r,AC}\cdot\Theta_{r,BD}}\right)\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)}{RT}\right] \quad (8-76)$$

所以，只要从转动光谱数据求出转动惯量 I 的数值，知道摩尔质量 M 和 $\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)$，对异核双原子分子 $\sigma=1$，同核双原子分子 $\sigma=2$，利用式(8－75)，(8－76)就可求出 $K_p^{\ominus}$。对一些同位素交换反应都可进行这样的计算，只要温度不是很高，误差是不大的。

例 8－10 计算 $H_2+D_2 \rightleftharpoons 2HD$ 反应在 500K 时 $K_p^{\ominus}$ 值。

已有下列数据：

	$M/10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$	σ	Θ_r/K	D/eV
H_2	2.015	2	85.4	4.476
D_2	4.028	2	42.7	4.553
HD	3.022	1	64.0	4.511

解 先求 $\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)$：

$$\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)=L(D_{H_2}+D_{D_2}-2D_{HD})$$
$$=6.023\times10^{23}(4.476+4.553-2\times4.511)eV$$
$$=0.007\times6.023\times10^{23}eV$$
$$1eV=1.602\times10^{-19}J$$

所以，$\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)=0.007\times6.023\times10^{23}\times1.602\times10^{-10}J\cdot mol^{-1}=675.4J\cdot mol^{-1}$

根据式(8－76)得

$$K_p^{\ominus}=\left[\frac{(3.022)^2}{2.015\times4.028}\right]^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2\times2}{1^2}\right)\times\left[\frac{85.4\times42.7}{(64.0)^2}\right]e^{-\frac{675.4}{8.314\times500}}$$
$$=1.194\times4\times0.890\times0.850=3.614$$

从计算可以看出，$K_p^{\ominus}$ 值几乎完全由分子的对称数的比值所决定。

(2) 离解反应

当反应的分子数有变化时，计算要注意 $K_p^{\ominus}$ 表达式中 $p^{\ominus}$ 值的单位。当所有微观量均用 SI 单位时，$p^{\ominus}$ 值的单位是 $Pa(N\cdot m^{-2})$；若均用 c.g.s 单位，则 $p^{\ominus}$ 值的单位是 $dyn\cdot cm^{-2}$。

例 8－11 计算金属铯蒸气的电离反应



$$\mathrm{Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e^-}$$

在 3 000K 时的 $K_p^\ominus$ 值。已知：

(1) 铯的电离势是 3.893eV，所以 $\Delta U_m^\ominus(0\mathrm{K}) = 3.893\times1.602\times10^{-19}\times6.032\times10^{23}\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。

(2) 电子的质量 $m_e = 9.109\times10^{-31}\mathrm{kg}$。

(3) 自由电子和 Cs 原子中的电子总角动量量子数均为 $J=\frac{1}{2}$，所以，$g_{e,0}(\mathrm{Cs}) = g_{e,0}(\mathrm{e}^-) = 2J+1 = 2$。$\mathrm{Cs^+}$ 离子的 $J=0$，所以，$g_{e,0}(\mathrm{Cs^+}) = 1$。

解 Cs 和 $\mathrm{Cs^+}$ 都是单原子气体 $\mathrm{e^-}$ 是气相中的自由电子，也可当作单原子气体。近似地用修正的 Boltzmann 统计处理。由于是单原子气体，只需考虑平动配分函数和电子配分函数。又由于 Cs 和 $\mathrm{Cs^+}$ 的质量没有什么差别，故在 $K_p^\ominus$ 表达式中的平动配分函数部分 q'_t 可约去。则

$$K_p^\ominus = \frac{\dfrac{f_{\mathrm{Cs^+}}kT}{p^\ominus}\cdot\dfrac{f_{\mathrm{e^-}}kT}{p^\ominus}}{\dfrac{f_{\mathrm{Cs}}kT}{p^\ominus}}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})}{RT}\right]$$

$$= \frac{f_{\mathrm{Cs^+}}\cdot f_{\mathrm{e^-}}kT}{f_{\mathrm{Cs}}p^\ominus}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})}{RT}\right]$$

$$= \frac{(q'_t\cdot g_{e^-,0})_{\mathrm{Cs^+}}(q'_t\cdot g_{e^-,0})_{\mathrm{e}}}{(q'_t\cdot g_{e,0})_{\mathrm{Cs}}}\cdot\frac{kT}{p^\ominus}\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})}{RT}\right]$$

$$= \frac{g_{e,0}(\mathrm{Cs^+})\cdot g_{e^-,0}(\mathrm{e^-})}{g_{e^-,0}(\mathrm{Cs})}\cdot\frac{(2\pi m_{e^-}kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\cdot\frac{kT}{p^\ominus}\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})}{RT}\right] \quad (8-77)$$

若选取 $p^\ominus = 1\mathrm{atm} = 1.013\ 25\times10^5\mathrm{N\cdot m^{-2}}$，$R = 8.314\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$k = 1.380\ 5\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h = 6.625\ 6\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，则代入式(8-77)得

$$K_p^\ominus = (2\times3.141\ 6\times9.109\times10^{-31})^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{(1.380\ 5\times10^{-23}\times3\ 000)^{\frac{5}{2}}}{(6.625\ 6\times10^{-34})^3\times1.013\ 25\times10^5}$$

$$\cdot\exp-\frac{3.893\times96\ 487}{8.314\times3\ 000}$$

$$= 4.65\times10^{-5}$$

5. 求算平衡常数的另一种方法

1 mol 物质在标准态下的标准摩尔自由能为

$$G_m^\ominus = -RT\ln\frac{q^\ominus}{L} + U_m^\ominus(0\mathrm{K}) = -RT\ln\frac{fV}{L} + U_m^\ominus(0\mathrm{K})$$

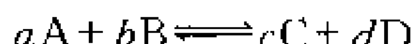
$$= -RT\ln\frac{fkT}{p^\ominus} + U_m^\ominus(0\mathrm{K}) \quad (8-78)$$

式中 $q^\ominus$是在标准态下，一个分子的全配分函数，可简称为标准配分函数。式(8 78)可写成

$$-\left(\frac{G_\mathrm{m}^\ominus(T)-U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\right)=R\ln\frac{q^\ominus}{L} \tag{8-79}$$

式中 $-\left(\frac{G_\mathrm{m}^\ominus(T)-U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\right)$称为标准摩尔自由能函数(standard molar free energy function)。因为 $q^\ominus$可由光谱数据算出，所以自由能函数也可由光谱数据求得，不同温度下的各种物质的标准摩尔自由能函数已列成表册(见附录)，可供查用。

从热力学知道，对于任一理想气体化学反应



$$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}\rightleftharpoons c\mathrm{C}+d\mathrm{D}$$

在平衡时，均应有

$$-\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}^\ominus-RT\ln K_p^\ominus \tag{8-80}$$

此式可写成

$$\begin{aligned}R\ln K_p^\ominus &= -\frac{\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}^\ominus}{T}=-\frac{\Delta(G_\mathrm{m}^\ominus(T)-U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K}))}{T}-\frac{\Delta_\mathrm{r}U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\\ &=c\left(-\frac{G_\mathrm{m}^\ominus(T)-U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\right)_\mathrm{C}+d\left(-\frac{G_\mathrm{m}^\ominus(T)-U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\right)_\mathrm{D}\\ &\quad -a\left(-\frac{G_\mathrm{m}^\ominus(T)-U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\right)_\mathrm{A}-b\left(-\frac{G_\mathrm{m}^\ominus(T)-U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\right)_\mathrm{B}\\ &\quad -\frac{\Delta_\mathrm{r}U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\end{aligned} \tag{8-81}$$

式中的自由能函数$\left(-\frac{G_\mathrm{m}^\ominus(T)-U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})}{T}\right)$均可由表册中查得，而 $\Delta U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K})$的求法前面已作交待。这样，应用式(8 - 81)可求出平衡常数 $K_p^\ominus$。

用统计力学方法也可推导出式(8 - 80)。对于任一化学反应 $a\mathrm{A}+b\mathrm{B}\rightleftharpoons c\mathrm{C}+d\mathrm{D}$，其平衡条件为

$$a\mu_{\mathrm{m,A}}+b\mu_{\mathrm{m,B}}=c\mu_{\mathrm{m,C}}+d\mu_{\mathrm{m,D}}$$

A 物质的摩尔化学势为

$$\begin{aligned}\mu_{\mathrm{m,A}}&=-RT\ln\frac{q_\mathrm{A}}{L}+U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K},\mathrm{A})\\ &=-RT\ln\frac{f_\mathrm{A}V}{L}+U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K},\mathrm{A})\\ &=-RT\ln\frac{f_\mathrm{A}kT}{p_\mathrm{A}}+U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K},\mathrm{A})\end{aligned}$$

$$\mu_{\mathrm{m,A}}=-RT\ln\left(\frac{f_\mathrm{A}kT}{p^\ominus}\cdot\frac{p^\ominus}{p_\mathrm{A}}\right)+U_\mathrm{m}^\ominus(0\mathrm{K},\mathrm{A})$$

$$= -RT\ln\frac{f_A kT}{p^\ominus} + U_m^\ominus(0K,A) + RT\ln\frac{p_A}{p^\ominus}$$

$$= \mu_{m,A}^\ominus + RT\ln\frac{p_A}{p^\ominus} \tag{8-82}$$

式中 $\mu_{m,A}^\ominus \equiv -RT\ln\dfrac{f_A kT}{p^\ominus} + U_m^\ominus(0K,A)$称为 A 物质的标准摩尔化学势。对于纯物质来说，$\mu_m^\ominus = G_m^\ominus$，因此

$$\mu_{m,A} = G_{mA}^\ominus + RT\ln\frac{p_A}{p^\ominus}$$

同理有

$$\mu_{m,B} = G_{m,B}^\ominus + RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus}$$

$$\mu_{m,C} = G_{m,C}^\ominus + RT\ln\frac{p_C}{p^\ominus}$$

$$\mu_{m,D} = G_{m,D}^\ominus + RT\ln\frac{p_D}{p^\ominus}$$

代入化学平衡条件式得

$$aG_{m,A}^\ominus + bG_{m,B}^\ominus - cG_{m,C}^\ominus - dG_{m,D}^\ominus = RT\ln\frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus}\right)^c\left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^a\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^b} - \Delta_r G_m^\ominus = RT\ln K_p^\ominus$$

例 8-12　计算 600K 和 1 000K 时下面反应的 $K_p^\ominus$ 值



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

解　先求 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta\left[\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T}\right]$$

$$= \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\left\{\left[\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T}\right]_{CO_2} + \left[\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T}\right]_{H_2} - \left[\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T}\right]_{H_2O} - \left[\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T}\right]_{CO}\right\}$$

在 298.15K 时

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CO_2) + \Delta_f H_m^\ominus(H_2) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O) - \Delta_f H_m^\ominus(CO)$$
$$= (-393.51 - 0 + 241.83 + 110.52)\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$= -41.16\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

查表册得 298.15K 时

$$\left[\frac{H_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})}{T}\right]_{CO_2}=31.41\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\left[\frac{H_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})}{T}\right]_{H_2}=28.40\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\left[\frac{H_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})}{T}\right]_{H_2O}=33.20\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\left[\frac{H_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})}{T}\right]_{CO}=29.09\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

所以 $\Delta U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})=[-41\,160-298.15(31.41+28.40-33.20-29.09)]\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$$=-40\,420.6\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

查表册得，在600K时

$$-\left[\frac{G_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})}{T}\right]_{CO_2}=206.02\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$-\left[\frac{G_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})}{T}\right]_{H_2}=122.19\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$-\left[\frac{G_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})}{T}\right]_{H_2O}=178.94\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$-\left[\frac{G_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\mathrm{K})}{T}\right]_{CO}=189.21\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

代入式(8-81)得

$$R\ln K_p^{\ominus}=\left(206.02+122.19-178.94-189.21+\frac{40\,420.6}{600}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$=27.328\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$K_p^{\ominus}=26.76$$

同样地，将表册中查得的1 000K时各物质的标准摩尔自由能函数，代入式(8-81)可得

$$R\ln K_p^{\ominus}=\left(226.39+136.98-196.74-204.43+\frac{40\,420.6}{1\,000}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$=2.620\,6\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\ln K_p^{\ominus}=\frac{2.620\,6}{8.314}=0.315\,2\qquad K_p^{\ominus}=1.37$$

8.1.4 各种因素对理想气体反应平衡的影响

在这节中我们考虑各种条件的变化对理想气体反应的平衡位置的影响。假定

理想气体反应已达平衡,改变某一热力学变数,观察此变化对化学平衡的影响。

8.1.4.1　温度对化学平衡的影响

1. van't Hoff 方程

理想气体的 $K_p^\ominus$ 仅是温度的函数,根据式(8-18)

$$\ln K_p^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT$$

对 T 微分得

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^\ominus}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT^2} - \frac{1}{RT}\cdot\frac{\mathrm{d}(\Delta_r G_m^\ominus)}{\mathrm{d}T}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\Delta_r G_m^\ominus) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\sum_B \nu_B G_m^\ominus(B) = \sum_B \nu_B \frac{\mathrm{d}G_m^\ominus(B)}{\mathrm{d}T}$$

$$= \sum_B \nu_B[-S_m^\ominus(B)] = -\Delta_r S_m^\ominus$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^\ominus}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT^2} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{RT} = \frac{\Delta_r G_m^\ominus + T\Delta_r S_m^\ominus}{RT^2} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \tag{8-83}$$

式(8-83)称为 van't Hoff 方程,又称为化学反应的等压方程。

2. van't Hoff 方程的应用

(1) 定性地判断温度对化学平衡的影响

保持反应体系的压力不变,改变反应温度。式(8-83)可表示为

$$\frac{\mathrm{d}K_p^\ominus}{\mathrm{d}T} = \frac{K_p^\ominus \Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \tag{8-84}$$

因为 $K_p^\ominus$ 和 RT^2 均为正值,所以 $\mathrm{d}K_p^\ominus/\mathrm{d}T$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 有相同的正、负号。如果 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$(吸热反应),则 $\mathrm{d}K_p^\ominus/\mathrm{d}T > 0$,即升高温度,$K_p^\ominus$ 值增加,这意味着,产物的平衡分压增加,反应物的平衡分压降低。因为 $p_B = x_B p$,在 p 恒定条件下,所以 p_B 增加,表明 x_B 增加。因此对于一个吸热反应来说,在恒压下升高温度,反应平衡位置移向产物一方(右方)。如果 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$(放热反应),则 $\mathrm{d}K_p^\ominus/\mathrm{d}T < 0$。因此,在恒压下升高放热反应的温度,导致平衡位置移向反应物一方(左方)。

(2) 从 T_1 温度时 $K_p^\ominus(T_1)$ 求 T_2 时的 $K_p^\ominus(T_2)$

将式(8-83)积分得

$$\ln\frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}\mathrm{d}T \tag{8-85}$$

若温度变化范围不大,$\Delta_r H_m^\ominus$ 近似地当作常数,则式(8-85)可写成

$$\ln\frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{8-86}$$

若知道 $\Delta_r H_m^\ominus$，利用式(8－86)即可从 T_1 时，$K_p^\ominus(T_1)$ 求 T_2 时 $K_p^\ominus(T_2)$。式(8－85)还可表示为

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + B \tag{8-87}$$

或

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \tag{8-87a}$$

以 $\ln K_p^\ominus$ 对 $1/T$ 作图得一直线，从直线斜率可求得 $\Delta_r H_m^\ominus$，从截距可求 $\Delta_r S_m^\ominus$。这也是实验上求化学反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$，标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的方法之一。

例 8－13 利用热力学函数表册数据，试求在 $0.5\times 101\ 325\text{Pa}$ 下、298K 和 400K 时，理想气体反应 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ 达平衡后，N_2O_4 和 NO_2 的平衡摩尔分数。

解 从热力学函数表中查得各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K})$ 值，算出上列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 4\ 796.76\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$\ln K_p^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT$，求得 $K_p^\ominus = 0.146$

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{NO_2}/p^\ominus)^2}{p_{N_2O_4}/p^\ominus} = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus} = \frac{(x_B p)^2}{x_A p p^\ominus} = \left(\frac{x_B^2}{x_A}\right)\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \left(\frac{x_B^2}{1-x_B}\right)\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

式中 $\text{A}=N_2O_4$，$\text{B}=NO_2$。令 $Z \equiv \dfrac{K_p^\ominus}{(p/p^\ominus)}$，则

$$x_B^2 + Zx_B - Z = 0$$

$$x_B = \frac{1}{2}\left[-Z \pm (Z^2+4Z)^{\frac{1}{2}}\right]$$

已知 $K_p^\ominus = 0.146$，$p = 0.5\times 101\ 325\text{Pa}$，$p^\ominus = 101\ 325\text{Pa}$，$Z = \dfrac{0.146}{0.5} = 0.292$，代入上式得

$$x_B = 0.414 \qquad x_A = 1 - x_B = 0.586$$

利用式(8－86)，从 298K 的 $K_p^\ominus(298\text{K})$ 求 400K 的 $K_p^\ominus(400\text{K})$。假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 在 298K～400K 范围内为常数。从热力学函数表中查得各物质的 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\text{K})$ 后，算出上列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = 57.20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\ln\left[\frac{K_p^\ominus(400\text{K})}{K_p^\ominus(298\text{K})}\right] = \ln\left[\frac{K_p^\ominus(400\text{K})}{0.146}\right] = 5.87$$

$$K_p^\ominus(400\text{K}) = 52.0$$

再利用上式，算得 $x_B = 0.99$，$x_A = 0.01$。表明提高温度，对 N_2O_4 分解成 NO_2 有利。

若反应前后热容有明显变化，则反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不能按常数处理，尤其温度变化的范围较大时，更应考虑 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度的变化，这时必须先找出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 对 T 的函

数关系,然后才能积分

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_0 + \int \sum_B \nu_B c_{p,m}^\ominus dT$$

$$= \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 + \cdots \qquad (8-88)$$

式中 ΔH_0 为积分常数,将某一定温度 T 下的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 代入此式,即可求得 ΔH_0。再将式(8-88)代入式(8-83)得

$$\frac{d\ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R}T + \cdots$$

移项积分,得

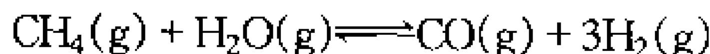
$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I \qquad (8-89)$$

代入已知某温度 T 时的 $K_p^\ominus$,即可求得积分常数 I。求得的 ΔH_0 及 I 再代回式(8-89),即可进而求出任一温度 T 时的 $K_p^\ominus$。又因 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$。故将式(8-89)两边乘以 $-RT$,得 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的关系式

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta H_0 - \Delta a T\ln T - \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c}{6}T^3 - IRT \qquad (8-90)$$

利用 298.15K 时化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值,代入式(8-90)即可求得积分常数 I。$\Delta_r G_m^\ominus$ 可由 298.15K 时物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$(B,298.15K)求得。

例 8-14 利用下列数据,将甲烷转化反应



$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$$

的 $K_p^\ominus$ 表示成温度的函数关系式,并求 1 000K 时的 $K_p^\ominus$ 值。已知

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus$(B,298.15K) / kJ·mol⁻¹	$\Delta_f G_m^\ominus$(B,298.15K) / kJ·mol⁻¹
$CH_4(g)$	-74.81	-50.75
$H_2O(g)$	-241.82	-228.59
$CO(g)$	-110.52	-137.15
$H_2(g)$	0	0

物　质	$S_m^\ominus$(B,298.15K) / J·mol⁻¹·K⁻¹	$C_{p,m}^\ominus = a + bT + cT^2$ / J·mol⁻¹·K⁻¹		
		a	$b\times 10^3$	$c\times 10^6$
$CH_4(g)$	187.90	14.15	75.496	-17.99
$H_2O(g)$	188.72	29.16	14.49	-2.022
$CO(g)$	197.56	26.537	7.6831	-1.172
$H_2(g)$	130.57	26.88	4.347	-0.3265

解 在 298.15K

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CO,g) + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2,g) - [\Delta_f H_m^\ominus(CH_4,g) + \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)]$$
$$= 206.11 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CO,g) + 3\Delta_f G_m^\ominus(H_2,g) - [\Delta_f G_m^\ominus(CH_4,g) + \Delta_f G_m^\ominus(H_2O,g)]$$
$$= 142.19 kJ \cdot mol^{-1}$$

或由 $$\Delta S_m^\ominus = S_m^\ominus(CO,g) + 3S_m^\ominus(H_2,g) - [S_m^\ominus(CH_4,g) + S_m^\ominus(H_2O,g)]$$
$$= 212.65 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

得 $$\Delta G_m^\ominus = \Delta H_m^\ominus - 298.15K\Delta S_m^\ominus = 142.70 kJ \cdot mol^{-1}$$

又

$$\Delta a = a(CO,g) + 3a(H_2,g) - [a(CH_4,g) + a(H_2O,g)] = 63.867$$
$$\Delta b = b(CO,g) + 3b(H_2,g) - [b(CH_4,g) + b(H_2O,g)] = -69.261\ 9 \times 10^{-3}$$
$$\Delta c = c(CO,g) + 3c(H_2,g) - [c(CH_4,g) + c(H_2O,g)] = 17.860\ 5 \times 10^{-6}$$

将 $T = 298.15K$，$\Delta H_m^\ominus(298.15K) = 206.11 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}$ 代入式(8－88)得

$$\Delta H_0 = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta a T - \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c}{3}T^3$$
$$= \left[206.11 \times 10^3 - 63.867 \times 298.15 + \frac{69.261\ 9 \times 10^{-3}}{2} \cdot (298.15)^2 - \frac{17.860\ 5 \times 10^{-6}}{3}(298.15)^3\right] J \cdot mol^{-1}$$
$$= 189\ 989 J \cdot mol^{-1}$$

再将 $T = 298.15K$，$\Delta_r G_m^\ominus(298.15K) = 142.19 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_0 = 189\ 989 J \cdot mol^{-1}$ 及 Δa，Δb，Δc 代入式(8－90)得

$$I = \frac{1}{RT}\left(-\Delta G_m^\ominus + \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c}{6}T^3\right)$$
$$= \frac{1}{8.314 \times 298.15}\left[-142.19 \times 10^3 + 189\ 989 - 63.867 \times 298.15 \ln 298.15 + \frac{69.261\ 9 \times 10^3}{2}(298.15)^2 - \frac{17.860\ 5 \times 10^{-6}}{6}(298.15)^3\right]$$
$$= -23.275\ 1$$

于是得

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I$$
$$= -\frac{22\ 851.7}{T/K} + 7.681\ 86 \ln(T/K) - 4.165\ 38 \times 10^{-2}(T/K)$$

$$+0.358\ 041\times10^{-6}(T/\mathrm{K})^2-23.275\ 1$$

及 $\Delta_r G_m^\ominus=[189\ 989-63.867(T/\mathrm{K})\ln(T/\mathrm{K})+34.631\times10^{-3}(T/\mathrm{K})^2$
$-2.976\ 75\times10^{-6}(T/\mathrm{K})^3+193.509(T/\mathrm{K})]\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

当 $T=1\ 000\mathrm{K}$ 时

$$\begin{aligned}\ln K_p^\ominus&=-\frac{22\ 851.7}{1\ 000}+7.681\ 86\ln1\ 000-4.165\ 38\times10^{-3}\times1\ 000\\&\quad+0.358\ 041\times10^{-6}(1\ 000)^3-23.275\ 1\\&=3.130\ 27\end{aligned}$$

$$K_p^\ominus=22.88$$

3. 化学反应的等容方程

由式(8-32)

$$K_p^\ominus=K_c^\ominus\left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}\right)^{\sum_B\nu_B}$$

取对数后再对 T 取导数得

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\ln K_c^\ominus}{\mathrm{d}T}+\sum_B\nu_B\frac{\mathrm{d}\ln(RT)}{\mathrm{d}T}$$

结合式(8-83)得

$$\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}=\frac{\mathrm{d}\ln K_c^\ominus}{\mathrm{d}T}+\frac{\sum_B\nu_B}{T}$$

故
$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}-\frac{\sum_B\nu_B RT}{RT^2}$$

又因
$$\Delta_r H_m^\ominus-\sum_B\nu_B RT=\Delta_r U_m^\ominus$$

由此得到
$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}\qquad(8-91)$$

上式称为化学反应的等容方程

8.1.4.2 压力对化学平衡的影响

保持理想气体反应体系的温度不变，改变反应体系的体积，体系的总压 p ($p=nRT/V$)和各组分气体的分压 p_B($p_B=n_BRT/V$)都将起变化。因为 $K_p^\ominus$ 与 $K_c^\ominus$ 均与 p 无关，所以 p 起变化，对 $K_p^\ominus$、$K_c^\ominus$ 均无影响。即

$$\left(\frac{\partial\ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T=0\qquad(8-92)$$

$$\left(\frac{\partial\ln K_c^\ominus}{\partial p}\right)_T=0\qquad(8-93)$$

但是 K_x 与 p 有关($\sum_B \nu_B = 0$ 的情况除外)。根据式(8-42)和(8-43)有

$$K_x = K_p^{\ominus} \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right)^{-\sum_B \nu_B} \tag{8-94}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\sum_B \nu_B}{p} \tag{8-95}$$

如果 $\sum_B \nu_B > 0$,增加 p,则 K_x 就减小,平衡位置移向反应物一方。即大家熟知的勒夏特(Le châtelier)原理,增大压力,平衡点移向使体系压力降低的方向;反之,降低 p,则 K_x 就增加,平衡位置移向产物一方。如果 $\sum_B \nu_B < 0$,则情况正相反。

8.1.4.3 恒温恒容下加入惰性气体

在一定温度下,体系达到化学平衡时,有 $Q_p^{\ominus} = K_p^{\ominus}$。保持反应体系的温度和体积不变,在体系中加入惰性气体(与体系内各组分气体不发生化学反应的气体)。因为 $p_B = n_B RT/V$,所以加入惰性气体,对 p_B 无影响,仍保持 $Q_p^{\ominus} = K_p^{\ominus}$,即对平衡无影响。既不影响平衡常数,又不影响平衡组成(即平衡位置)

8.1.4.4 恒温恒压下加入惰性气体

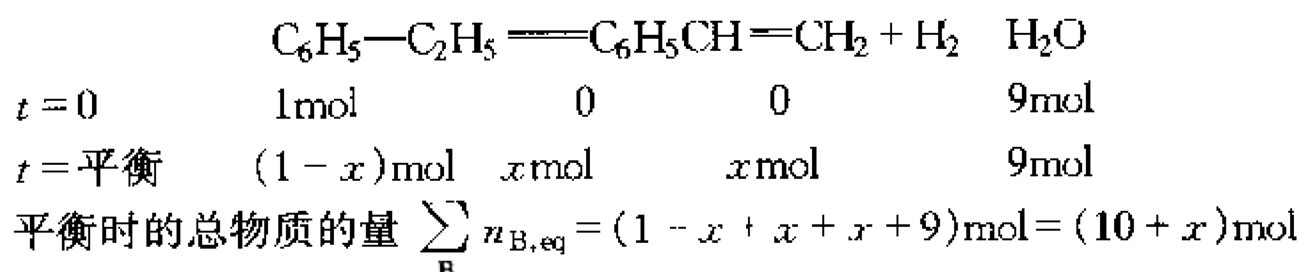
恒温、恒压下加入惰性气体,并不影响平衡常数 K_p,但却能影响平衡组成,即能使平衡位置发生移动。根据式(8-41)

$$K_n = K_p \left(\frac{p}{\sum_B n_{B,eq}} \right)^{-\sum_B \nu_B}$$

式中 $\sum_B n_{B,eq}$ 代表平衡时各物质的物质的量的总和,对于 $\sum_B \nu_B > 0$ 的反应,添加惰性气体,使 $\sum_B n_{B,eq}$ 增大,K_n 增大,即平衡位置移向产物一方。如果 $\sum_B \nu_B < 0$,添加惰性气体,使 K_n 减小,即平衡位移向反应物一方。如果 $\sum_B \nu_B = 0$,则平衡不受影响,应该指出,在恒温恒压条件下,平衡位置的移动不是与加入惰性气体直接有关,而是由于体积增大的结果。在恒温、恒压条件下加入惰性气体,其效果相当于稀释反应物质的浓度,降低各物质的分压与降低总压的效果相同。

例 8-15 常压下乙苯脱氢制苯乙烯的反应,已知 873K 时 $K_p^{\ominus} = 0.178$。若原料气中乙苯和水蒸气的比例 1:9,求乙苯的最大转化率。若不添加水蒸气,则乙苯的转化率为若干?

解 在标准压力 $p^{\ominus}$ 下,设通入 1mol 乙苯和 9mol 水蒸气,并设 x 为乙苯转化了的物质的量。



	$C_6H_5—C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5CH=CH_2 + H_2$			H_2O
$t=0$	1mol	0	0	9mol
$t=$平衡	$(1-x)$mol	$x$mol	$x$mol	9mol

平衡时的总物质的量 $\sum_B n_{B,eq}=(1-x+x+x+9)\text{mol}=(10+x)\text{mol}$

$$K_p^{\ominus}=K_n\left(\frac{p/p^{\ominus}}{\sum_B n_{B,eq}}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$K_p^{\ominus}=\left(\frac{x^2}{1-x}\right)\left(\frac{p/p^{\ominus}}{\sum_B n_{B,eq}}\right)^{\sum_B \nu_B}=\frac{x^2}{(1-x)(10+x)}$$

$$x=0.728\text{mol}$$

$$\alpha=\frac{0.728\text{mol}}{1\text{mol}}=72.8\%$$

如果不加水蒸气,则平衡时各物质的物质的量总和 $\sum_B n_{B,eq}=(1+x)\text{mol}$

$$0.178=\frac{x^2}{(1-x)(1+x)}$$

$$x=0.389\text{mol}$$

$$\alpha=\frac{0.389\text{mol}}{1\text{mol}}=38.9\%$$

从而可看出,加入水蒸气后,使苯乙烯的最大转化率从38.9%增加到72.8%。在恒温恒压的条件下,加入惰性气体,使 $\sum_B n_{B,eq}$ 增大,由于 $\sum_B \nu_B>0$,故 K_n 增大,平衡向右移,平衡转化率增大。

8.1.4.5　恒温恒容下加入反应物质

保持反应平衡体系的温度和体积不变,在体系中加入反应物质。例如,在恒温恒容条件下,在反应 $A+B \rightleftharpoons 2C+D$ 的平衡体系中加入一些A。因为 $p_B=n_BRT/V$,T 和 V 固定不变,所以增加A,即增加A的分压 p_A,但B、C、D的分压不变。因为 p_A 出现在 $Q_p^{\ominus}$ 的分母中,所以 p_A 增加,$Q_p^{\ominus}$ 就减小,平衡受到破坏,$Q_p^{\ominus} \neq K_p^{\ominus}$。欲使平衡重新恢复,必须增加 $Q_p^{\ominus}$,途径就是增加产物的分压,降低反应物的分压,即平衡位置移向产物一方。这就是说,消耗所加入的A的同时,多消耗B,生成更多的产物C和D(与原平衡相比)。

8.1.4.6　恒温恒压下加入反应物质

保持反应平衡体系的温度和压力不变,在体系中加入反应物质。例如,在恒温恒压条件下,在 $N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 的平衡体系中加入一些 N_2。假定在给定温度

和压力下，上列反应的 $K_x=8.33$。

$$K_x=\frac{x_{NH_2}^2}{x_{N_2}\cdot x_{H_3}^3}=8.33$$

令平衡时 $n_{N_2}=3.0\text{mol}, n_{H_2}=1.0\text{mol}, n_{NH_3}=1.0\text{mol}$。定义 $Q_x=\prod_B (x_B)\nu_B$。在平衡时 $Q_x=K_x$，即

$$Q_x=\frac{(1/5.0)^2}{(3/5.0)(1/5.0)}=8.33=K_x$$

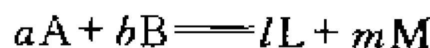
现在若在上述平衡体系中，在恒温恒压条件下加入 0.1mol N_2 因为 T 和 p 未变、故 K_x 不变，仍为 8.33。加入 0.1molN_2，引起平衡的破坏，Q_p 值不再等于 K_x 值，即

$$Q_x=\frac{(1/5.1)^2}{(3.1/5.1)(1/5.1)^3}=8.39\neq K_x$$

欲使体系恢复平衡，必须减小 Q_x 值，使它重新等于 K_x 值，途径就是降低产物的摩尔分数和增加反应物的摩尔分数，即平衡位置移向反应物一方(左方)。这就是说，在恒温恒压条件下，在反应平衡体系中加入 N_2，平衡位置移向生成更多的 N_2 的一方。虽然加入 N_2 后，增加了 x_{N_2}，但降低了 x_{H_2} 和 x_{NH_3}。x_{H_2} 以三次方处在 Q_x 的分母中，抵消了 x_{N_2} 的增加和 x_{NH_3} 的减小，结果是 Q_x 由于 N_2 的加入而增加。在一般情况下，在恒温恒压条件下，加入某一反应物质，平衡位置移向生成更多该物质的一方，但必须同时满足下列两个条件：(a)如果加入的反应物质为 j，则出现 j 的反应计量方程式的一方的化学计量系数之和必须大于另一方的化学计量系数之和，例如在上述反应计量方程式中，出现 N_2 的一方的化学计量系数之和为 $1+3=4$，大于另一方的化学计量系数之和为 2；(b) j 的平衡摩尔分数 $x_{j,eq}$ 必须大于 $\nu_j/\Delta|\nu|$，例如，N_2 的 $x_{N_2,eq}$ 为 $0.6>\frac{1}{2}$(这里 $\nu_{N_2}=1, \Delta|\nu|=4-2=2$)。加入反应物质 H_2，虽满足第一个条件，但不满足第二个条件；加入反应物质 NH_3，两个条件都不能满足，因此上述规律不适用于这两种反应物质的加入情况。

8.1.4.7 反应物配比对平衡转化率的影响

对于化学反应



$$aA+bB=\!=\!=lL+mM$$

若原料气中只有反应物而无产物时，可以用数学上求极大的方法证明，反应物的配比等于化学计量比，即 $n_{A,0}/n_{B,0}=a/b$ 时，产物 L、M 在混合气体中的含量(摩尔分数)为最大。因此，如合成氨反应，总是使原料气中氢与氮的体积比为 3:1，以使氨的含量最高。

如果两种原料气中,B 气体较 A 气体便宜,而 B 气体又容易从混合气体中分离。那么,根据平衡移动原理,为了充分利用 A 气体,可以使 B 气体大大过量,以尽量提高 A 的转化率。这样做虽然在混合气体中产物的含量低了,但经过分离便得到更多的产物,在经济上还是有益的。

8.1.4.8　Le Châtelier 原理

Le Châtelier 原理通常表述为:若改变平衡体系的一个状态函数,则平衡就向着尽量缩小该变化所产生的影响的方向移动。这个原理只限用于在恒压下变温和在恒温下变压的化学反应平衡体系。我们可从热力学公式证明此原理。

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum \mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$$
$$= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum \nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\xi$$

在恒温恒压下反应达平衡时

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 = \sum \nu_{\mathrm{B}}\,\mu_{\mathrm{B}}$$

$$-A \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

其全微分式为

$$-\mathrm{d}A = \mathrm{d}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}\mathrm{d}\xi$$

在反应平衡时

$$-\mathrm{d}A = \mathrm{d}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$$

因此,

$$\left(\frac{\partial \xi_{\mathrm{eq}}}{\partial T}\right)_p = \frac{(\partial S/\partial \xi)_{T,p}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,p}} = \frac{T(\delta Q/\mathrm{d}\xi)_{T,p}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,p}}$$

$$\left(\frac{\partial \xi_{\mathrm{eq}}}{\partial p}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \xi)_{T,p}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,p}}$$

式中 ξ_{eq} 是反应进度的平衡值,Q 是可逆热交换。根据稳定平衡条件 $(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,p}>0$,所以欲使 $(\partial \xi_{\mathrm{eq}}/\partial T)_p>0$,即在恒压条件下升高温度使反应朝有利的方向进行,$T(\delta Q/d\xi)_{T,p}$ 必须大于零,即 $\delta Q>0$,反应向吸热方向进行。同样地,欲使 $(\partial \xi_{\mathrm{eq}}/\partial p)_T>0$,即在恒温条件下,增加压力使反应朝有利的方向进行,$(\partial V/\partial \xi)_{T,p}$ 必须小于零,即 $\mathrm{d}V<0$,反应向反应体系的体积缩小方向进行。

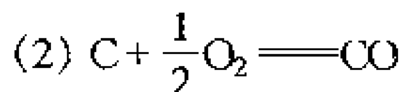
8.1.5　同时平衡

以上讨论的平衡体系中只限于一个化学反应。实际的反应体系中,特别是在

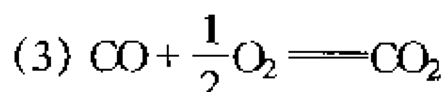
有机化学反应中，除了主反应外，常伴有或多或少的副反应，即有几个反应同时发生（例如石油裂解反应，同时有几十个或甚至更多的反应同时发生）。此时，首先要知道有几个独立的化学反应。所谓独立的化学反应，是指那些不能用线性组合的方法由其他反应导出的反应。例如：



(1) $C + O_2 = CO_2$



(2) $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$



(3) $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$

这三个反应中，无论选择哪两个，第三个即可由之线性组合而得，例如(3)=(1)−(2)，我们就说有两个独立的化学反应。当体系达到平衡时，有几个独立的化学反应，就有几个独立的标准平衡常数，其余的皆可由之推导出。例如上述反应，不难得出：$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2)$，$K_p^\ominus(3) = K_p^\ominus(1)/K_p^\ominus(2)$。所谓同时平衡，即所有存在于反应体系中的各个化学反应都同时达到平衡。但应注意，任一反应组分，不论它同时参加几个反应，其浓度（或分压）只有一个。即任一种物质的平衡浓度或分压必定同时满足每一个化学反应的标准平衡常数式。

例 8-16 甲烷和水蒸气为 1:5 的混合气体，在 600℃，101 325Pa 下通过催化剂，以生产合成氨用的氢气。设同时发生如下反应：



(1) $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g) \quad K_p^\ominus(1) = 0.574$



(2) $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g) \quad K_p^\ominus(2) = 2.21$

求平衡组成。

解 体系中只有一个 CO 浓度，故 $K_p^\ominus(1)$，$K_p^\ominus(2)$ 两个表达式中 $p_{CO,eq}$ 是一样的，对 $H_2O(g)$，$H_2(g)$ 也是如此。$CH_4(g)$ 的消耗全部由反应(1)造成的，CO_2 的生成全由反应(2)产生。反应(1)和(2)均消耗 $H_2O(g)$，产生 $H_2(g)$。反应(1)生成 CO。反应(2)消耗 CO。

设原料混合气体中，含 $CH_4(g)$ 为 1mol，含 $H_2O(g)$ 为 5mol。设体系达到平衡时，$CH_4(g)$ 减少了 $x$mol，$CO_2(g)$ 增加了 $y$mol，则有

	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$t=0$ 时	1mol	5mol	0	0	0
$t=$ 平衡时	$(1-x)$mol	$(5-x-y)$mol	$(x-y)$mol	$y$mol	$(3x+y)$mol

$$\sum_B n_{B,eq} = 1 - x + 5 - x - y + x - y + y + 3x + y = (6+2x)\text{mol}$$

$$K_p^\ominus(1) = \frac{\left(\frac{p_{CO,eq}}{p^\ominus}\right)\left(\frac{p_{H_2,eq}}{p^\ominus}\right)^3}{\left(\frac{p_{CH_4,eq}}{p^\ominus}\right)\left(\frac{p_{H_2,eq}}{p^\ominus}\right)} = \frac{\left(\frac{x-y}{6+2x}\cdot\frac{p}{p^\ominus}\right)\left(\frac{3x+y}{6+2x}\cdot\frac{p}{p^\ominus}\right)^3}{\left(\frac{1-x}{6+2x}\cdot\frac{p}{p^\ominus}\right)\left(\frac{5-x-y}{6+2x}\cdot\frac{p}{p^\ominus}\right)}$$

$$= \frac{(x-y)(3x+y)^3}{(1-x)(5-x-y)} \cdot \left(\frac{1}{6+2x} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2 = 0.574$$

$$K_p^\ominus(2) = \frac{\left(\frac{y}{6+2x} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)\left(\frac{3x+y}{6+2x} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)}{\left(\frac{x-y}{6+2x} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)\left(\frac{5-x-y}{6+2x} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)} = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(5-x-y)} = 2.21$$

两个未知数,两个方程。解此联立方程,即可求出 x 及 y。

这里可采用试差法,因为已知 $0<x<1$ 及 $0<y<x$。给一个 x 值,通过 $K_p^\ominus$(2)式,可以解出一个 y 值。把这一组 x、y 值代入 $K_p^\ominus(1)$式,看结果等于多少(一般不等于 0.574)。这样给出几个 x 值,就有几个对应的 y 值及 $K_p^\ominus(1)$值。将 $K_p^\ominus(1)$对 x 作图,找出 $K_p^\ominus(1)=0.574$ 时的 x 值即为所求之值。然后再计算出 y 值。

举例如下

$$\frac{y(3x+y)}{(x-y)(5-x-y)} = 2.21$$

整理后得

$$1.21y^2 - (3x+11.05)y - 2.21x(x-5) = 0$$

若 $x-0.900$,上式简化为

$$1.21y^2 - 13.75y + 8.155 = 0$$

解得

$$y = 0.628$$

将 $x=0.900$,$y=0.628$ 代入

$$K_p^\ominus(1) = \frac{(x-y)(3x+y)^3}{(1-x)(5-x-y)(6+2x)^2}$$

得 $K_p^\ominus(1)=0.474$。如此试算可得到一系列的 x、y 和 $K_p^\ominus(1)$值。计算结果列表如下:

x	0.900	0.905	0.910	0.915	0.920	0.925
y	0.628	0.630	0.632	0.634	0.636	0.638
$K_p^\ominus(1)$	0.474	0.513	0.555	0.603	0.657	0.718

可见 x 值应在 0.910~0.915 之间,作 $K_p^\ominus(1) \sim x$ 图,找到相当于 $K_{p,1}^\ominus=0.574$ 时的 $x=0.912$,解得 $y=0.633$(这时 $K_{p,1}^\ominus=0.573$)。故气体组成为

$$CH_4\% = \frac{1-x}{6+2x} = \frac{0.088}{7.824} = 1.12\%$$

$$H_2O\% = \frac{5-x-y}{6+2x} = \frac{3.455}{7.824} = 44.16\%$$

$$CO\% = \frac{x-y}{6+2x} = \frac{0.279}{7.824} = 3.57\%$$

$$H_2\% = \frac{3x+y}{6+2x} = \frac{3.369}{7.824} = 43.06\%$$

$$CO_2\% = \frac{y}{6+2x} = \frac{0.633}{7.824} = 8.09\%$$

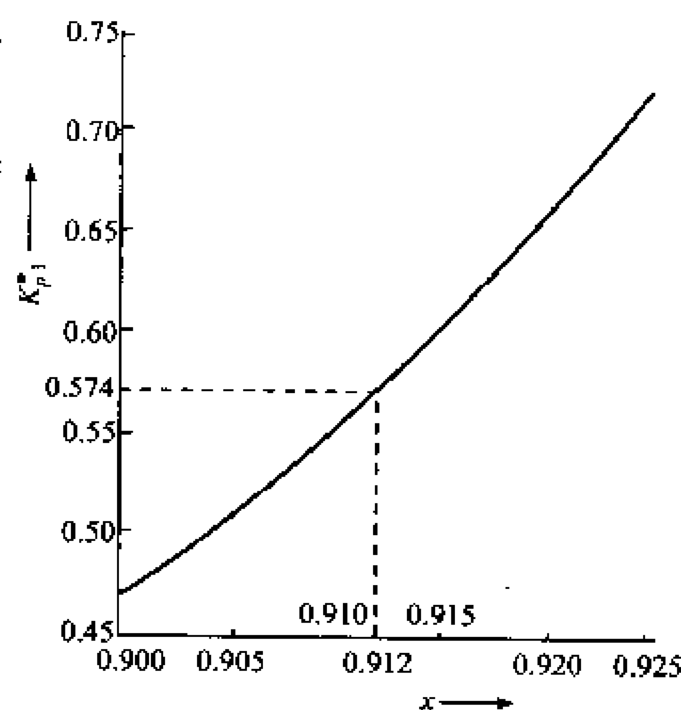


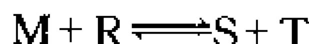
图 8-3 例 8-16 图解

根据同时平衡的原理，某一反应平衡点偏于反应物一方，但偶合另一很易进行的反应，则可以使前一反应得以进行。例如，某反应



$$A + B \rightleftharpoons M + D$$

其 $\Delta_r G^{\ominus}_{m,1} > 0$，则 $K^{\ominus}_{p,1} < 1$。从热力学观点 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G^{\ominus}_p(T) + RT\ln Q^{\ominus}_p \leqslant 0$ 来看，若投料 A,B 时，只有很少的 A 和 B 生成很少量的 M 和 D 即达平衡，平衡点离反应物很近。若偶合一个 $\Delta_r G^{\ominus}_{m,2} \ll 0$，能消耗该反应某一产物的反应



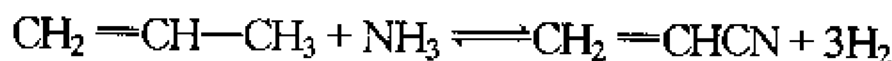
$$M + R \rightleftharpoons S + T$$

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m,2} \ll 0 \quad K^{\ominus}_{p,2} \gg 1$$

若两反应同时在一个体系中进行，由于后一个反应很易进行，平衡点偏于右方，大量的消耗 M，使前一个反应中 M 趋于零，$Q^{\ominus}_p = 0$，$RT\ln Q^{\ominus}_p \to -\infty$，使 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$，前一个反应能不断进行。

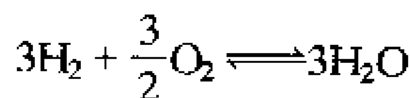
偶合反应在工业有机合成，生物体内核酸的水解等方面得到广泛的应用。

例如目前，制取丙烯腈最经济的方法就是根据耦合反应设计获得的。若直接从丙烯按反应



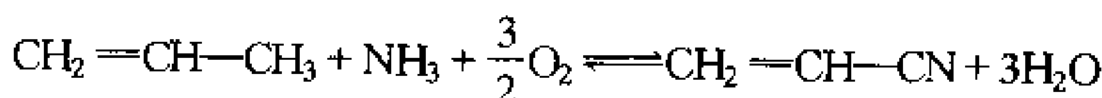
$$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 \rightleftharpoons CH_2 = CHCN + 3H_2$$

生产丙烯腈的产率是很低的，但将反应



$$3H_2 + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons 3H_2O$$

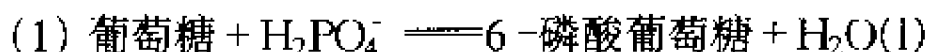
与上述反应偶合成反应



$$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons CH_2 = CH - CN + 3H_2O$$

则使丙烯腈的产率变得很高。

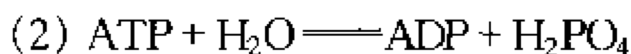
又例如，人体葡萄糖的代谢过程：



(1) 葡萄糖 + $H_2PO_4^-$ ══ 6-磷酸葡萄糖 + $H_2O(l)$

$$\Delta_1 G_m^{\ominus}(310K) = 12.6 kJ \cdot mol^{-1}$$

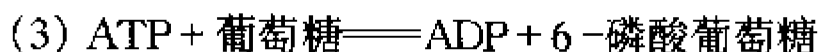
该反应在标准状态下正向不能进行。但在人体内还存在 ATP(三磷酸腺苷)水解成 ADP(二磷酸腺苷)的反应



(2) ATP + H_2O ══ ADP + H_2PO_4

$$\Delta_2 G_m^{\ominus}(310K) = -30.54 kJ \cdot mol^{-1}$$

将两反应耦合,可得



(3) ATP + 葡萄糖 ══ ADP + 6-磷酸葡萄糖

$$\Delta_3 G_m^{\ominus} = \Delta_1 G_m^{\ominus} + \Delta_2 G_m^{\ominus} = -17.9 kJ \cdot mol^{-1} < 0$$

反应(3)能自发进行。

8.2 非理想气体混合物中的化学平衡

8.2.1 逸度平衡常数

8.2.1.1 标准逸度平衡常数 $K_f^{\ominus}$

非理想气体化学平衡的条件为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

非理想气体混合物中组分 B 的化学势 μ_B 为

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(f_B/p^{\ominus})$$

代入上式得

$$\sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}(T) + RT\sum_B \nu_B \ln(f_{B,eq}/p^{\ominus}) = 0$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) + RT\ln\prod_B \left(\frac{f_{B,eq}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B} = 0$$

式中 $p^{\ominus}$ 是标准态压力,通常选择 $p^{\ominus} = 1atm = 101\ 325Pa$。$f_{B,eq}$ 是化学平衡时组分 B 的逸度,即平衡逸度。

定义

$$\prod_B \left(\frac{f_{B,eq}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B} = K_f^{\ominus} \tag{8-96}$$

则有

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_f^{\ominus} \tag{8-97}$$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 是非理想气体化学反应的标准摩尔 Gibbs 自由能,它只是温度 T 的函数,所以给定反应的 $K_f^{\ominus}$ 也只是 T 的函数。在一定温度下,给定反应的 $K_f^{\ominus}$ 是一

常数,它是一个纯数,但与标准态压力 $p^{\ominus}$ 的选取有关,故称为标准逸度平衡常数。由于 $f=\gamma p$,故

$$K_f^{\ominus}=\prod_B\left(\frac{f_{B,eq}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}=\prod_B\left(\frac{\gamma_B p_{B,eq}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}$$

$$=\prod_B(\gamma_B)^{\nu_B}\cdot\prod_B\left(\frac{p_{B,eq}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}=K_\gamma\cdot K_p^{\ominus} \tag{8-98}$$

虽然 $K_f^{\ominus}$ 只是 T 的函数,但由于 γ 与 T 和 p 有关,所以 K_γ 和 $K_p^{\ominus}$ 均与 T 和 p 有关。在计算非理想气体反应(高压下的气体反应反应)的平衡时,应该利用本书第3章介绍过的有关逸度系数 γ 的求算方法。表8-1列出利用 Newton 图求450℃和 $1\,000\times10^5$Pa 下的 NH_3、N_2 和 H_2 的 γ 值和计算得的 K_γ 值。表8-2列出气体反应 $\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 = NH_3$ 在450℃的平衡数据,由表可知 $K_p^{\ominus}$ 随压力而变,不是常数,但 $K_f^{\ominus}$ 是常数(压力很高的情况除外,这是由于 Lewis-Randall 近似规则引起的)。

表8-1 反应混合物 NH_3、N_2 和 H_2 在总压 101 325kPa 和温度450℃下的 K_γ 的计算

	p_c/101 325Pa	T_c/K	p_r	T_r	γ
NH_3	111.5	405.6	8.97	1.78	0.85
N_2	33.5	126.1	29.8	5.73	1.62
H_2	12.8	33.3	78.1	21.7	1.47

$$K_\gamma=\frac{\gamma_{(NH_3)}}{\gamma^{1/2}_{(N_2)}\gamma^{3/2}_{(H_2)}}=0.31$$

摘自:G. M. Barrow: Physical Chemistry, p 267(1979)

表8-2 反应 $\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 = NH_3$ 在450℃时的平衡数据

总压/101 325Pa	NH_3 平衡%	$K_p^{\ominus}$	K_γ	$K_f^{\ominus}$
10	2.04	0.006 59	0.995	0.006 55
30	5.80	0.006 76	0.975	0.006 59
50	9.17	0.006 90	0.945	0.006 50
100	16.36	0.007 25	0.880	0.006 36
300	35.5	0.008 84	0.688	0.006 08
600	53.6	0.012 94	0.497	0.006 42
1 000	69.4	0.024 96	0.434	0.010 10
2 000	89.8	0.133 7	0.342	0.045 8
3 500	97.2	1.075 1		

摘自:W. J. Moore: Physical Chemistry, p. 305(1976)

8.2.1.2　经验逸度平衡常数 K_f

由实验测得非理想气体化学平衡时组分 B 的逸度 $f_{B,eq}$，得到经验逸度平衡常数 K_f

$$K_f = \prod_B (f_{B,eq})^{\nu_B} = \prod_B (\gamma^B)^{\nu_B} \cdot \prod_B (f_{B,eq})^{\nu_B}$$
$$= K_\gamma \cdot K_p \qquad (8-99)$$

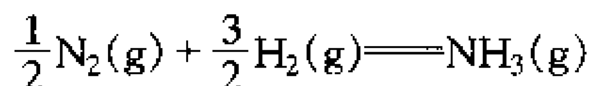
与式(8-88)相比得

$$K_f = K_f^\ominus (p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} \qquad (8-100)$$

在温度 T 一定时，对指定反应，K_f 为一常数，它是有单位的，且与标准态选取无关，根据实验测定出 K_γ、K_p，即可求得 K_f，故 K_f 称为经验逸度平衡常数。

应该强调指出，非理想气体(高压下气体)反应的平衡常数是逸度平衡常数 K_f 或$K_f^\ominus$，而不是压力平衡常数 K_p 或$K_p^\ominus$。非理想气体反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$与 $K_f^\ominus$ 有直接关系式(8-97)，与 $K_p^\ominus$ 的关系是间接的，即 $\Delta_r G_m^\ominus(T) \neq -RT\ln K_p^\ominus$。但在计算非理想气体化学反应的平衡转化率时直接应用的是 K_p。

例 8-17　已知反应



$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

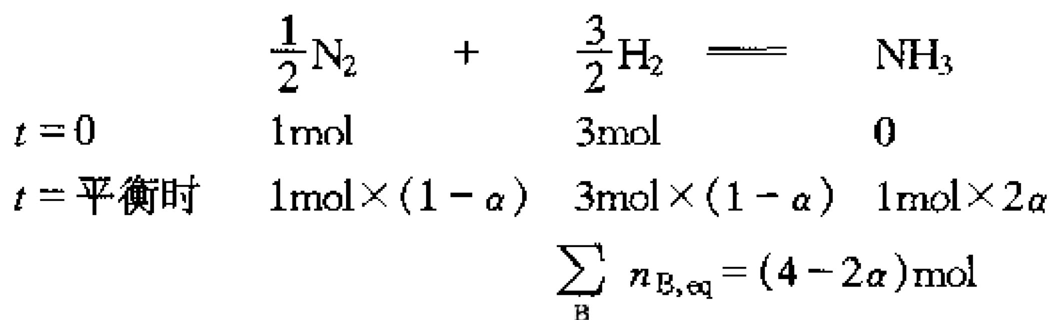
在 500℃低压下的 $K_p^\ominus = 3.80 \times 10^{-3}$，试计算 500℃，300×101 325Pa 下，氮-氢比为 1∶3 时的平衡组成(含 NH_3%)，并与实际值 26.44%(NH_3)比较。

(1) 按理想气体计算；

(2) 按实际气体计算，且 $K_\gamma = 0.773$。

解

(1) 按理想气体计算，设平衡转化率为 α



	$\frac{1}{2}N_2$	+ $\frac{3}{2}H_2$ ══	NH_3
$t=0$	1mol	3mol	0
$t=$平衡时	$1\text{mol}\times(1-\alpha)$	$3\text{mol}\times(1-\alpha)$	$1\text{mol}\times 2\alpha$

$$\sum_B n_{B,eq} = (4-2\alpha)\text{mol}$$

$$K_p = K_n \left(\frac{p}{\sum_B n_{B,eq}}\right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{2\alpha}{(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}[3(1-\alpha)]^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(\frac{p}{4-2\alpha}\right)^{1-\frac{1}{2}-\frac{3}{2}}$$
$$= \frac{2^2\alpha(2-\alpha)}{3^{\frac{3}{2}} p(1-\alpha)^2}$$

$$3^{\frac{3}{2}} pK_p(1-\alpha)^2 2^{-2} = \alpha(2-\alpha) = 1-(1-\alpha)^2$$

$$(1-\alpha)^2=\frac{1}{1+3^{3/2}2^{-2}K_p p}$$

$$\alpha=1-(1+1.299K_p p)^{-\frac{1}{2}}$$

将 $K_p=3.8\times10^{-3}(101\ 325\text{Pa})^{-1}$，$p=300\times(101\ 325\text{Pa})$代入得

$$\alpha=1-(1.299\times3.8\times10^{-3}\times300)^{-\frac{1}{2}}=0.365$$

故平衡组成为

$$NH_3\%=\frac{2\alpha}{4-2\alpha}=\frac{0.365}{1.635}=22.32\%$$

此结果与实验值的相对误差为$\frac{26.44-22.32}{26.44}=16.0\%$。

(2) 按实际气体计算

在同一温度 500℃时，低压下 $K_p=K_f$，在高压时，由于温度相同，K_f 不随压力变化，$K_f=3.8\times10^{-3}\times(101\ 325\text{Pa})^{-1}$，则

$$K_p=\frac{K_f}{K_\gamma}=\frac{3.80\times10^{-3}\times(101\ 325\text{Pa})^{-1}}{0.773}=4.92\times10^{-3}\times(101\ 325\text{Pa})^{-1}$$

于是

$$\alpha=1-(1.299\times4.92\times10^{-3}\times300)^{-\frac{1}{2}}=0.414$$

故平衡组成为

$$NH_3\%=\frac{2\alpha}{4-2\alpha}=\frac{0.414}{1.586}=26.10\%$$

此结果与实验值的相对误差为 $\frac{26.44-26.10}{26.44}=1.3\%$。

可见考虑 K_γ 后，计算准确得多。

8.2.2　化学反应等温式

非理想气体化学反应体系在某一状态时，化学反应的方向和限度的化学势判据为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_B \nu_B\mu_B\leqslant0$$

将非理想气体化学势表达式 $\mu_B=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln\frac{f_B}{p^\ominus}$代入上式得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_B \nu_B\mu_B^\ominus(T)+RT\ln\prod_B\left(\frac{f_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}\leqslant0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\Delta_r G_m^\ominus(T)+RT\ln Q_f^\ominus\leqslant0$$

或

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=-RT\ln K_f^\ominus+RT\ln Q_f^\ominus\leqslant0 \tag{8-101}$$

式(8-101)即为非理想气体的化学等温式。

8.2.3 各种因素对非理想气体化学平衡的影响

8.2.3.1 温度的影响

与讨论理想气体相同的方法可得到非理想气体的 van't Hoff 方程

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_f^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2} \tag{8-102}$$

8.2.3.2 压力的影响

压力对 $K_f^\ominus$ 没有影响,但对 $K_\gamma, K_p^\ominus$ 有影响。

$$\left(\frac{\partial\ln K_f^\ominus}{\partial p}\right)_T=\left[\frac{\partial\ln(K_\gamma\cdot K_p^\ominus)}{\partial p}\right]_T=0$$

$$\left(\frac{\partial\ln K_\gamma}{\partial p}\right)_T+\left(\frac{\partial\ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T=0$$

$$\left(\frac{\partial\ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial\ln K_\gamma}{\partial p}\right)_T \tag{8-103}$$

$$\left\{\frac{\partial\ln\left[K_x\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B}\right]}{\partial p}\right\}_T=-\left(\frac{\partial\ln K_\gamma}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial\ln K_x}{\partial p}\right)_T=-\frac{\sum_B \nu_B}{p}-\left(\frac{\partial\ln K_\gamma}{\partial p}\right) \tag{8-104}$$

8.3 液体混合物中的化学平衡

液体混合物是指混合物中各物质均为液态,而且将这些物质均按相同的方法来研究,没有溶质、溶剂之分,各组分是完全互溶的,仅各组分的相对量不同而已。液体混合物又可分为理想液体混合物和非理想液体混合物。

8.3.1 理想液体混合物中的化学平衡

8.3.1.1 标准平衡常数

所谓理想液体混合物就是液体混合物中任一组分在全部浓度范围内都遵守 Raoult 定律。理想液体混合物中物质 B 的化学势表达式为

$$\mu_B=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln x_B+\int_{p^\ominus}^{p}V_B^*(T,p)\mathrm{d}p \tag{8-105}$$

代入化学平衡的准则

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{B}\nu_B\mu_B=0$$

得

$$\sum_{B}\nu_B\mu_B^{\ominus}(T)+RT\ln\prod_{B}(x_{B,eq})+\sum_{B}\nu_B\int_{p^{\ominus}}^{p}V_B^*\,dp=0 \quad (8-106)$$

在 $p\approx p^{\ominus}$ 条件下,式中积分项很小,可忽略不计。令

$$\prod_{B}(x_{B,eq})^{\nu_B}=K_x^{\ominus} \quad (8-107)$$

式(8-106)表示为

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=-RT\ln K_x^{\ominus} \quad (8-108)$$

从而可看出 $K_x^{\ominus}$ 仅是温度 T 的函数,与压力及各组分浓度无关,但与选取的标准态有关(人为地规定温度为 T,压力 $p^{\ominus}=10^5\text{Pa}$ 的纯液体 B 为标准态),故 $K_x^{\ominus}$ 称为标准摩尔分数平衡常数。应强调指出,对于理想液体混合物的化学平衡体系,只有 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=-RT\ln K_x^{\ominus}$,而 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)\neq -RT\ln K_m^{\ominus}$,$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)\neq -RT\ln K_c^{\ominus}$。

8.3.1.2 化学反应等温式

在 $p\approx p^{\ominus}$ 的条件下,式(8-105)中的积分项可忽略不计,式(8-105)可改写成

$$\mu_B=\mu_B^{\ominus}(T)+RT\ln x_B \quad (8-109)$$

将式(8-109)代入化学反应的化学势判据

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{B}\nu_B\mu_B\leqslant 0$$

得到判别化学反应方向和限度的化学反应等温式

$$-RT\ln K_x^{\ominus}+RT\ln Q_x\leqslant 0 \quad (8-110)$$

8.3.1.3 温度的影响

与推导式(8-83)相同的方法,可推得

$$\frac{d\ln K_x^{\ominus}}{dT}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{RT^2} \quad (8-111)$$

式中

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T)=\sum_{B}\nu_B H_m^{\ominus}(B,T)=\sum_{B}\nu_B\Delta_f H_m^{\ominus}(B,T)$$

8.3.2 非理想液体混合物中的化学平衡

所谓非理想液体混合物是指液体混合物中任一组分均不遵守 Raoult 定律。

在一定状态下某一物质 B 的化学势表达式为

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(x_B\gamma_B) + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_B^* \mathrm{d}p \tag{8-112}$$

在 $p \approx p^{\ominus}$ 的条件下,式中积分项很小可忽略不计,则有

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(x_B\gamma_B) \\ &= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln a_B\end{aligned} \tag{8-113}$$

式中 γ_B 是非理想液体混合物中物质 B 的活度系数。将式(8-113)代入化学平衡判据

$$\sum_B \nu_B\mu_B = 0$$

得

$$\sum_B \nu_B\mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln\prod_B (a_{B,eq})^{\nu_B} = 0 \tag{8-114}$$

令

$$K_a^{\ominus} = \prod_B (a_{B,eq})^{\nu_B} \tag{8-115}$$

式(8-114)可写成

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_a^{\ominus} \tag{8-116}$$

可看出 $K_a^{\ominus}$ 仅是温度 T 的函数,但与选取的标准态有关(仍然规定温度为 T,压力为 $p^{\ominus} = 10^5\mathrm{Pa}$ 的纯液体 B 为标准态),故 $K_a^{\ominus}$ 称为标准活度平衡常数,它是没有单位的。

8.4　溶液中的化学平衡

8.4.1　非电解质溶液中的化学平衡

8.4.1.1　标准活度平衡常数

由于溶液中对溶剂 A 和对溶质 B,C,…的处理方法不同,故将溶液中化学计量方程写成

$$0 = \nu_A A + \sum_{B \neq A} \nu_B B \tag{8-117}$$

化学平衡判据为

$$\nu_A\mu_A(T,p,m_c^{eq}) + \sum_{B\neq A} \nu_B\mu_B(T,p,m_c^{eq}) = 0 \tag{8-118}$$

在 $p \approx p^{\ominus}$ 的条件下,溶液中液剂、溶质的化学势分别为

$$\begin{aligned}\mu_A(T,p,m_c^{eq}) &= \mu_A^{\ominus}(T) + RT\ln a_A^{eq} \\ &= \mu_A^{\ominus}(T) + RT\ln(\gamma_A^{eq} x_A^{eq})\end{aligned} \tag{8-119}$$

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,m_c^{eq}) &= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln a_{m,B}^{eq} \\ &= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(\gamma_{m,B}^{eq} m_B^{eq}/m^{\ominus})\end{aligned} \tag{8-120}$$

式中 γ_A^{eq}、x_A^{eq}、$a_{m,B}^{eq}$分别代表化学平衡体系中溶剂的活度系数、摩尔分数、溶质的活度。将式(8-119),(8-120)代入式(8-118)得

$$\nu_A\mu_A^\ominus(T)+\sum_B\nu_B\mu_B^\ominus(T)+RT\ln(\gamma_A^{eq}x_A^{eq})^{\nu_A}+RT\ln\prod_B(a_{m,B}^{eq})^{\nu_B}=0 \tag{8-121}$$

根据标准平衡常数的定义,则有

$$\begin{aligned}K_a^\ominus(T)&=\exp\left\{-\left[\nu_A\mu_A^\ominus(T)+\sum_B\nu_B\mu_B^\ominus(T)\right]\Big/RT\right\}\\&=\exp(-\Delta_rG_m^\ominus/RT)\\&=(\gamma_A^{eq}x_A^{eq})^{\nu_A}\prod_{B\neq A}(a_{m,B}^{eq})^{\nu_B}\\&=(\gamma_A^{eq}x_A^{eq})^{\nu_A}\prod_{B\neq A}(\gamma_{m,B}^{eq}m_B^{eq}/m^\ominus)^{\nu_B}\end{aligned} \tag{8-122}$$

式中 $K_a^\ominus(T)$称为标准活度平衡常数。

当溶剂 A 不参加反应时,$\nu_A=0$,式(8-122)变为

$$\begin{aligned}K_{a,m}^\ominus(T)&=\exp\left\{-\left[\sum_{B\neq A}\nu_B\mu_B^\ominus(T)\right]\Big/RT\right\}\\&=\prod_{B\neq A}(a_{m,B}^{eq})^{\nu_B}=\prod_{B\neq A}(\gamma_{m,B}^{eq}m_B^{eq}/m^\ominus)^{\nu_B}\end{aligned} \tag{8-123}$$

若溶剂参加反应,但大量的过量,即为稀溶液时,$x_A\to1$,$\gamma_A\to1$,式(8-122)变为

$$\begin{aligned}K_{a,m}^\ominus(T)&=\exp\left\{-\left[\nu_A\mu_A^\ominus(T)+\sum_B\nu_B\mu_B^\ominus(T)\right]\Big/RT\right\}\\&=\prod_B(a_{m,B}^{eq})^{\nu_B}\end{aligned} \tag{8-124}$$

在第6章中已讨论过,标准态的选择除规定压力为 $p^\ominus$外,尚与溶液的组成表示方法有关,溶质浓度表示不同,a_B数值也不同。在溶剂不参加反应的条件下,同理有

$$K_{a,m}^\ominus(T)=\prod_B(a_{c,B}^{eq})^{\nu_B}=\prod_B(\gamma_{c,B}^{eq}c_B^{eq}/c^\ominus)^{\nu_B} \tag{8-125}$$

$$K_{a,x}^\ominus(T)=\prod_B(a_{x,B}^{eq})^{\nu_B}=\prod_B(\gamma_{x,B}^{eq}x_B^{eq})^{\nu_B} \tag{8-126}$$

$K_{a,m}^\ominus(T)$,$K_{a,c}^\ominus(T)$,$K_{a,x}^\ominus(T)$只是温度的函数,但与标准态的选取有关,它们均是无单位的。对于指定计量方程的化学反应,在同一温度下,它们均为常数,但彼此间是不相等的。

对于理想稀溶液,因为 $\gamma_{m,B}^{eq}=1$,$\gamma_{c,B}^{eq}=1$,$\gamma_{x,B}^{eq}=1$,则式(8-124),(8-125),(8-126)变为

$$K_{a,m}^\ominus=\prod_B(m_B^{eq}/m^\ominus)^{\nu_B}=K_m^\ominus \tag{8-127}$$

$$K_{a,c}^\ominus=\prod_B(c_B^{eq}/c^\ominus)^{\nu_B}=K_c^\ominus \tag{8-128}$$

$$K_{a,x}^{\ominus} = \prod_{\mathrm{B}} (x_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}})^{\nu_{\mathrm{B}}} = K_x^{\ominus} \tag{8-129}$$

同样,$K_m^{\ominus}$,$K_c^{\ominus}$,$K_x^{\ominus}$ 仅是温度的函数,且无单位,由于依赖于标准态的选择,因此,即使对同一反应,在同一温度下,三者数值也不相等。式中 $m^{\ominus}=1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$,$c^{\ominus}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$。

同理有相应的经验平衡常数

$$K_m = \prod_{\mathrm{B}} (m_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}})^{\nu_{\mathrm{B}}} \tag{8-130}$$

$$K_c = \prod_{\mathrm{B}} (c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}})^{\nu_{\mathrm{B}}} \tag{8-131}$$

$$K_x = \prod_{\mathrm{B}} (x_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}})^{\nu_{\mathrm{B}}} \tag{8-132}$$

它们与标准态的选取无关,而且是有单位的。

8.4.1.2 标准活度平衡常数 $K_a^{\ominus}$ 的求算

在溶剂不参加反应的条件下,实验上测得化学平衡体系各物质的 $n_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}$或 $m_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}$或 $c_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}$,同时测得 $\gamma_{x,\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}$或 $\gamma_{m,\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}$或 $\gamma_{c,\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}$,代入式(8-126),(8-123),(8-125)即可求得相应的标准活度平衡常数 $K_a^{\ominus}(T)$。

根据式(8-122)有

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_a^{\ominus}(T) \tag{8-133}$$

在溶剂不参加反应的条件下,有

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \sum_{\mathrm{B}\neq\mathrm{A}} [\nu_{\mathrm{B}}\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B,soln},T)] \tag{8-134}$$

式中 $\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B,soln},T)$是溶液中溶质 B 的标准偏摩尔生成吉氏自由能,可由第 6 章式(6-168)求得,这样利用热力学手册数据求得 $K_a^{\ominus}$。但要注意 $K_a^{\ominus}(T)$与 $\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{B,soln},T)$的浓度标度应一致,所取标准态也应一致。

例 8-18 试求 25℃时下列水溶中反应丙氨酸(aq)+甘氨酸(aq)⇌丙氨酰甘氨酸(aq)+H_2O 的 $K_{a,\mathrm{m}}^{\ominus}$,已知:

$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O,l,298.15K}) = -273.2\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_f G_m^{\ominus}$(丙氨酸,aq,$m^{\ominus}=1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$)$=-373.6\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_f G_m^{\ominus}$(甘氨酸,aq,$m^{\ominus}=1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$)$=-372.8\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_f G_m^{\ominus}$(丙氨酰甘氨酸,aq,$m^{\ominus}=1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$)$=-491.6\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

解 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\mathrm{K}) = (-491.6-273.2)-(-373.6-372.8)$

$$= -18.4\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$K_{a,\mathrm{m}}^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 1680$$

8.4.1.3　化学反应等温式

在 $p \approx p^{\ominus}$ 的条件下，将溶液中溶剂、溶质的化学势表达式代入化学势判据

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{B} \nu_B \mu_B \leqslant 0$$

得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln Q_a^{\ominus} = -RT\ln K_a^{\ominus} + RT\ln Q_a^{\ominus} \leqslant 0 \qquad (8-135)$$

式(8－135)称为化学反应等温式(reaction isotherm)，式中 $Q_a^{\ominus}$ 是反应体系处于非平衡态时，反应物质的活度商，是一个非平衡性质，它可以用来判断化学反应的方向和限度。在恒温恒压只作体积功的反应体系中。

当 $Q_a^{\ominus} < K_a^{\ominus}$，$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$，反应能正向进行；

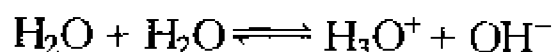
当 $Q_a^{\ominus} > K_a^{\ominus}$，$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$，反应不能正向进行；

当 $Q_a^{\ominus} = K_a^{\ominus}$，$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$，反应达平衡。

8.4.2　电解质溶液中的化学平衡

8.4.2.1　水的电离平衡

研究电解质溶液中的化学平衡经常是研究水溶液中的离子反应平衡。离子反应在无机化学和生物化学中尤为重要。在大多数的无机反应和生化反应中都有离子态物质参加。许多离子反应是酸碱反应，按照 Brönsted 定义，酸是质子给予体，碱是质子接受体。水分子是两性的，它既可以作为酸，也可以作为碱。在纯水中或在水溶液中，存在下列电离反应：



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

一个水分子将质子给予另一个水分子。上列电离反应的标准活度平衡常数为

$$K_a^{\ominus} = K_w^{\ominus} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} \qquad (8-136)$$

式中 $K_w^{\ominus}$ 称为水的标准离子积常数。因为溶剂水的标准态已规定为 $p^{\ominus}$ 下的纯水，在标准态下，$a_{H_2O}=1$，所以纯水的 $a_{H_2O}=1$。在水溶液中，$a_{H_2O}=\gamma_{H_2O}x_{H_2O}$，对于极稀水溶液，$\gamma_{H_2O}\to 1$，$x_{H_2O}\to 1$，$a_{H_2O}\to 1$。

由于热力学函数表中列出的热力学函数值通常都采用质量摩尔浓度作基准，所以用 $K_{a,m}^{\ominus}(T)$ 来表示离子的反应平衡。由于纯水的 $a_{H_2O}=1$，故

$$K_w^{\ominus} = K_{a,m}^{\ominus} = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$$

$$=(\gamma_{H_3O^+}\cdot m_{H_3O^+}/m^{\ominus})(\gamma_{OH^-}\cdot m_{OH^-}/m^{\ominus})$$

$$=\gamma_{\pm}^2\ m_{H_3O^+}\cdot m_{OH^-}/(m^{\ominus})^2 \tag{8-137}$$

实验表明,25℃ 时,$K_w^{\ominus}=1.00\times10^{-14}$,在纯水中,$\gamma_{\pm}=1$,所以 $m_{H_3O^+}=m_{OH^-}=1.00\times10^{-7}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,纯水中的离子强度 $I_m=\dfrac{1}{2}\sum_B z_B^2 m_B=1.00\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,代入Debye-Hückel极限公式,算得 $\gamma_{\pm}=0.999\ 6$,基本上接近于1。如果水溶液不是极稀的,则 $\gamma_{\pm}\neq1$。

8.4.2.2　弱酸的电离平衡

对于弱酸 HX 水溶液中的电离平衡

$$HX+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++X^-$$

$$K_{a,m}^{\ominus}=\frac{(\gamma_{H_3O^+}m_{H_3O^+}/m^{\ominus})(\gamma_{X^-}\cdot m_{X^-}/m^{\ominus})}{(\gamma_{HX}\cdot m_{HX}/m^{\ominus})} \tag{8-138}$$

式中 $K_{a,m}^{\ominus}$称为酸解离标准活度平衡常数。将稀溶液中的水的活度近似地取为1。在稀溶液中,m_{HX}相当小,可以近似地取 γ_{HX}为1。但是,如前指出,即使在极稀溶液中,离子的 γ 也不能近似地取为1,它可以偏离1很大。因此

$$K_{a,m}^{\ominus}=\frac{\gamma_{\pm}^2(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})(m_{X^-}/m^{\ominus})}{(m_{HX}/m^{\ominus})} \tag{8-139}$$

假设有 $0.100\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$醋酸(HX)水溶液,实验测得25℃时的醋酸的 $K_{a,m}^{\ominus}=1.75\times10^{-5}$,令$(m_{X^-}/m^{\ominus})=x$,$m_{HX}/m^{\ominus}=0.100-x$,$m_{H_3O^+}/m^{\ominus}=x$(由水的电离所形成的 H_3O^+ 可忽略不计),$\gamma_{\pm}=1$,则

$$1.75\times10^{-5}=\frac{x^2}{0.100-x}$$

由于醋酸的离解度较小,故 $0.100-x\approx0.100$,

$$1.75\times10^{-5}=x^2/0.100$$

$$x=1.32\times10^{-3}$$

$$m_{H_3O^+}=m_{X^-}=1.32\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$I_m\approx1.32\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

由 Debye-Hückel 极限公式算得 $\gamma_{\pm}=0.960$,代入式(8-139),得

$$1.75\times10^{-5}=\frac{(0.960)^2x^2}{0.100-x}$$

$$x=1.37\times10^{-3}$$

由此可见,令 $\gamma_{\pm}=1$ 是合理的,这是因为 I_m 相当小,$\gamma_{\pm}$包括与否对 x 值影响

不大。但是,如果求算25℃时,$m_{HX}=0.100\text{mol·kg}^{-1}$和$m_{NaX}=0.100\text{mol·kg}^{-1}$缓冲水溶液中的$m_{H_3O^+}$,则由于NaX(1-1)型强电解质完全电离,HX的离解度降低,$I_m=\frac{1}{2}(0.100+0.100)=0.100(\text{mol·kg}^{-1})$,计算得$\gamma_\pm=0.781$,代入式(8-139)得

$$1.75\times10^{-5}=\frac{(0.781)^2(m_{H_3O^+}/m^\ominus)(0.100)}{0.100}$$

解得
$$m_{H_3O^+}=2.87\times10^{-5}\text{mol·kg}^{-1}$$

由于共离子效应(common-ion effect)(加入NaX),使HX的离解度显著降低。此时如果取$\gamma_\pm$为1,则得$m_{H_3O^+}=1.75\times10^{-5}\text{mol·kg}^{-1}$。这样引起误差就较大(约39%),因此是不合理的。由此可知,除非溶液中的离子强度相当低,在离子平衡计算中不能随便取$\gamma_\pm$为1,否则所得结果是近似的。

下面再讨论$1.0\times10^{-4}\text{mol·kg}^{-1}$弱酸HIO水溶液中的电离平衡。在25℃时实验得到酸离解常数$K^\ominus_{a,m}=2.3\times10^{-11}$。



$$HIO+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + IO^- \qquad (8-140)$$

$$K^\ominus_{a,m}=\frac{\gamma_\pm^2\,(m_{H_3O^+}/m^\ominus_m)(m_{IO^-}/m^\ominus)}{(m_{HIO}/m^\ominus)} \qquad (8-141)$$

这里γ_{HIO}和a_{H_2O}均取为1。因为$K^\ominus_{a,m}$相当小,离子强度I_m很低,故可以取$\gamma_\pm=1$。如果照醋酸离解情况那样来处理,则令$(m_{H_3O^+}/m^\ominus)=(m_{IO^-}/m^\ominus)=x$,$(m_{HIO}/m^\ominus)=0.000\,1-x=0.000\,1$。因此,

$$2.3\times10^{-11}=\frac{x^2}{0.000\,1}$$
$$x=4.8\times10^{-8}$$

这个答数是不正确的,因为纯水中的$m_{H_3O^+}/m^\ominus_m=1.0\times10^{-7}$,现在的答数小于这个数值,表明HIO水溶液是碱性的,但是众所周知,HIO是一弱酸。造成错误的原因在于没有考虑水溶液中水的电离。在醋酸水溶液的情况中,由于醋酸的离解超过水的离解很多,故水的离解可忽略不予考虑。而在本例中必须同时考虑HIO和H_2O的电离。

在HIO水溶液中有下列五种物质:H_2O、H_3O^+、OH^-、HIO和IO^-。在稀水溶液的情况中,$a_{H_2O}=1$,因此

$$K^\ominus_w=(m_{H_3O^+}/m^\ominus)(m_{OH^-}/m^\ominus) \qquad (8-142)$$

$$K^\ominus_{a,m}=(m_{H_3O^+}/m^\ominus)(m_{IO^-}/m^\ominus)/(m_{HIO}/m^\ominus) \qquad (8-143)$$

因为离子强度很低,所以所有离子活度系数均可取1。为了保持溶液的电中性,所

以

$$m_{H_3O^+} = m_{OH^-} + m_{IO^-} \quad (8-144)$$

令 m 为 HIO 的计量浓度,即 $m = 1.0\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,它等于未离解的 HIO 和 IO^- 的质量摩尔浓度之和。因为根据物质平衡,溶液中 IO 原子团存在于未离解的 HIO 和 IO^- 之中。因此

$$m = m_{HIO} + m_{IO^-} = 1.0\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \quad (8-145)$$

现在有四个方程(8-142)、(8-143)、(8-144)、(8-145),可以求出四个未知的 $m_{H_3O^+}$、m_{OH^-}、m_{HIO}和 m_{IO^-}的值。

$$K_{a,m}^{\ominus} = \frac{(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})(m_{IO^-}/m^{\ominus})}{(m/m^{\ominus}) - (m_{IO^-}/m^{\ominus})} \quad (m_{HIO} = m - m_{IO^-}) \quad (8-146)$$

$$(m_{H_3O^+}/m^{\ominus}) = \frac{K_w^{\ominus}}{(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})} + (m_{IO^-}/m^{\ominus})$$

$$(m_{OH^-}/m^{\ominus}) = \frac{K_w^{\ominus}}{(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})} \quad (8-147)$$

将式(8-147)代入式(8-146)得

$$(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})^3 + (m_{H_3O^+}/m^{\ominus})^2 K_{a,m}^{\ominus} - [K_w^{\ominus} + (m/m^{\ominus})K_{a,m}^{\ominus}]\cdot\left[m_{H_3O^+}/(m^{\ominus})\right] - K_{a,m}^{\ominus}K_w^{\ominus} = 0$$

此三次方程可以写成下列 m 与 $m_{H_3O^+}$的函数关系式

$$(m/m^{\ominus}) = \frac{(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})^2}{K_{a,m}^{\ominus}} + (m_{H_3O^+}/m^{\ominus}) - \frac{K_w^{\ominus}}{K_{a,m}^{\ominus}} - \frac{K_w^{\ominus}}{(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})}$$

画出一系列$(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})$的假定值对$(m/m^{\ominus})$的计算值的图,由图可查出任何给定的$(m/m^{\ominus})$值所对应的$(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})$值。如果用简化方法来求算$(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})$值,则可认为在此例中,$K_{a,m}^{\ominus} < (m/m^{\ominus})$,$m_{IO^-} \ll m$,因此

$$K_{a,m}^{\ominus} = (m_{H_3O^+}/m^{\ominus})(m_{IO^-}/m^{\ominus})/(m/m^{\ominus})$$

$$m_{H_3O^+}/m^{\ominus} = \left(K_w^{\ominus} + \left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)K_{a,m}^{\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}$$

代入已知值后,算得 $m_{H_3O^+} = 1.1\times10^{-7}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,表明 HIO 水溶液是弱酸性的。

计量质量摩尔浓度为 m 的弱酸 HX 水溶液中 HX 的离解度 a 定义为

$$a \equiv \frac{m_{X^-}}{m} = \frac{m_{X^-}}{m_{HX} + m_{X^-}} = \frac{1}{1 + m_{HX}/m_{X^-}} = \frac{1}{1 + \gamma_{\pm}^2(m_{H_3O^+}/m^{\ominus})/K_{a,m}^{\ominus}}$$

由于 $m \to 0, \gamma_\pm \to 1$，由 HX 离解所形成的 H_3O^+ 可忽略不计，全部 H_3O^+ 可认为由 H_2O 离解而形成的。因此，在无限稀水溶液中，

$$(m_{H_3O^+}/m^\ominus) = (K_w^\ominus)^{\frac{1}{2}}$$

在 25℃时

$$a^\infty = \frac{1}{1 + (K_w^\ominus)^{\frac{1}{2}}/K_{a,m}^\ominus} = \frac{1}{1 + 10^{-7}/K_{a,m}^\ominus}$$

式中 a^∞ 代表无限稀水溶液中，酸离解常数为 $K_{a,m}^\ominus$ 的弱酸 HX 的离解度。如果某一弱酸的 $K_{a,m}^\ominus = 10^{-5}$，则 $a^\infty \approx 0.99$；但是，如果另一弱酸的 $K_{a,m}^\ominus = 10^{-7}$，则 $a^\infty = 0.5$。HIO 酸的 $K_{a,m}^\ominus = 2.3 \times 10^{-11}$，$a^\infty = 0.000\,2$，这是由于自 H_2O 电离所形成的 H_3O^+ 抑制了无限稀 HIO 水溶液中 HIO 的离解。

其他类型的水溶液中的离子反应平衡有：阳离子和阴离子酸碱（例如，NH_4^+，$C_2H_3O_2^-$，CO_3^{2-} 等）与水的反应平衡，例如 $C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$；溶解平衡；络合平衡，例如 $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$，$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$；缔合平衡（形成离子对），例如，$Sr^{2+} + IO_3^- \rightleftharpoons SrIO_3^+$ 等。离子反应平衡常数（诸如，酸和碱的离解常数，溶度积常数，络合物稳定常数和离子对形成常数等）的实验值可从有关手册和专著中查得。平衡常数 $K_a^\ominus$ 值通常用 pK 值表示，$pK = -\lg K_a^\ominus$。

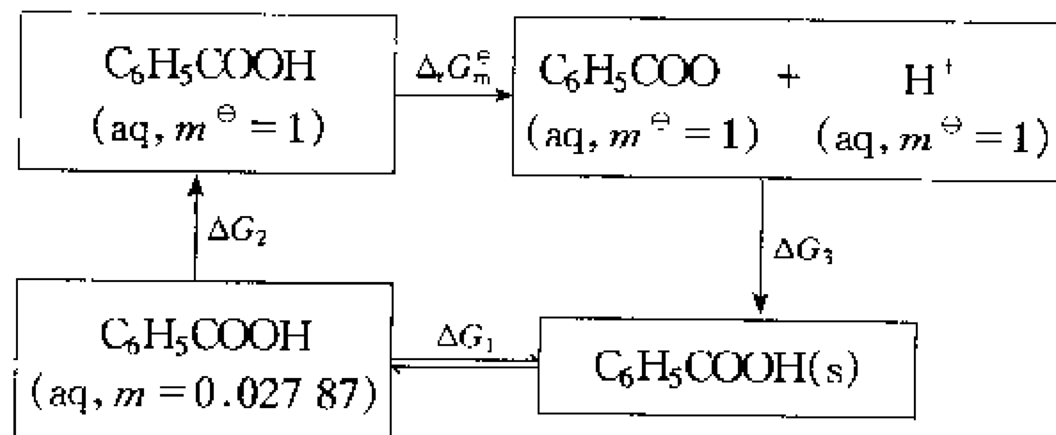
例 8－19 求 25℃和 101 325Pa 下苯甲酸在水溶液中的酸离解常数 $K_{a,m}^\ominus$。已知

$$\Delta_f G_m^\ominus(C_6H_5CO_2H, s, 298.15K) = -245.27kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f G_m^\ominus(C_6H_5COO^-, aq, m^\ominus = 1mol \cdot kg^{-1}, 298.15K) = -223.84kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f G_m^\ominus(C_6H_5COOH, aq, m^\ominus = 1mol \cdot kg, 298.15K)$$

25℃时苯甲酸在水中的溶解度为 $0.027\,87mol \cdot kg^{-1}$。

解 $C_6H_5COOH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + H^+(aq)$

方法 1



$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta G_1 + \Delta G_3 - \Delta G_2$$

$$\Delta G_1 = 0$$

$$\Delta G_2 = \mu_{C_6H_5COOH}^{\ominus} - \left[\mu_{C_6H_5COOH}^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)_{sat}\right] = -RT\ln 0.027\,87$$

$$\begin{aligned}\Delta G_3 &= \Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_5COO^-, aq, m^{\ominus}=1) + \Delta_f G_m^{\ominus}(H^+, aq, m^{\ominus}=1) \\ &\quad - \Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_5COOH, s) \\ &= (-223.84 + 0) - (-245.27) = 21.43(kJ \cdot mol^{-1})\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = 0 + 21.43 + RT\ln 0.027\,87 = -RT\ln K_{a,m}^{\ominus}$$

$$K_{a,m}^{\ominus} = 6.03 \times 10^{-5}$$

方法 2

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\ominus} &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}(B) \\ &= \Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_5COO^-, aq, m^{\ominus}=1) \\ &\quad + \Delta_f G_m^{\ominus}(H^+, aq, m^{\ominus}=1) - \Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_5COOH, aq, m^{\ominus}=1) \\ &= -223.84 + 0 - \left[\Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_5COOH, s) - RT\ln\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)_{sat}\right] \\ &= -223.84 - (245.27) + RT\ln 0.027\,87 \\ &= 21.43 + RT\ln 0.027\,87 \\ &= -RT\ln K_{a,m}^{\ominus}\end{aligned}$$

$$K_{a,m}^{\ominus} = 6.03 \times 10^{-5}$$

8.4.3 多相化学平衡

上面各节所讨论的都是均相化学平衡，即发生化学反应的体系是均相体系。但是，许多化学反应体系中可以包含一个以上的纯固体或纯液体，即反应物质处于不同相，反应体系是多相体系。

8.4.3.1 气-固或气-液多相化学平衡

例如，下列反应



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

是一个多相反应，其中包含两个不同的纯固态和一个纯气体。化学平衡条件 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$，适用于任何化学平衡，不论是均相的，还是多相的。

纯固体和纯液体的活度定义为

$$a_B \equiv \exp[(\mu_B - \mu_B^{\ominus})/RT]$$

两边取对数得

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln a_B$$

纯固体和纯液体的标准态已规定为 $p^{\ominus}=10^5\mathrm{Pa}$，温度为反应体系的温度，因此，上式中的 $\mu_B^{\ominus}$ 只是温度的函数。

对于纯物质来说

$$G_B = \mu_B = G_m(B)$$

$$dG_m = d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

在 $p^{\ominus}$ 和任意压力 p 之间积分，得

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^{\ominus}(T) + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_m(B)dp \qquad (8-148)$$

比较式(8-147)和式(8-148)，得

$$\ln a_B = \frac{1}{RT}\int_{p^{\ominus}}^{p} V_m(B)dp \qquad (8-149)$$

式中 $V_m(B)$ 是纯固体或纯液体 B 的摩尔体积，因其压缩性相当小，可视作与压力无关，因此

$$\ln a_B = (p - p^{\ominus})V_m(B)/RT \qquad (8-150)$$

由式(8-150)可知，压力 $p=p^{\ominus}$ 时，纯固体和纯液体的活度等于1，即纯固体和纯液体在其标准态时的活度均等于1。前已指出过，固体和液体的自由能 G 受压力影响很小，因此可以预料，固体和液体的活度受压力的影响也很小（高压情况除外）。例如，某一固体的摩尔质量为 $200\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，密度为 $2.00\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，则其 $V_m(B)=100\mathrm{cm^3}$，$p=20\times101\ 325\mathrm{Pa}$，$T=300\mathrm{K}$ 时的 $\ln a_B=0.077$，$a_B=1.08$，接近于1。因此，在压力不太高的情况下，可以近似地将大多数纯固体和液体的活度都视作1[对于 $V_m(B)$ 值很大的值，例如高分子化合物，这个近似处理就不适用]。

对于下列多相化学平衡来说



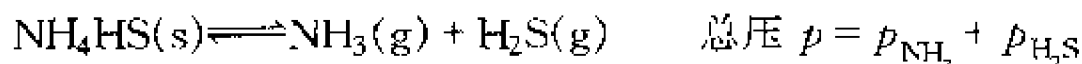
$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_a^{\ominus} = \frac{a_{CaO(s)}a_{CO_2(g)}}{a_{CaCO_3(s)}} \qquad (8-151)$$

如果反应压力不太高，则每一种纯固体的平衡活度均为1，气体的活度等于 $p_{CO_2(g)}/p^{\ominus}$（假定气体为理想气体）。因此

$$K_a^{\ominus} = p_{CO_2(g)}/p^{\ominus}$$

式中 $p_{CO_2(g)}$ 是平衡反应体系中 CO_2 气体的压力，即 CO_2 的平衡分压。这就是说，在一定温度下，$CaCO_3(s)$ 上面的 CO_2 的压力是恒定的，这个压力又称为 $CaCO_3(s)$ 的分解压力。若分解的气态产物不止一种，则气态的总压称为分解压力，例如



$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g) \qquad 总压\ p = p_{NH_3} + p_{H_2S}$$

必须注意，从 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 计算 $K_a^{\ominus}$，根据 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B G_m^{\ominus}(B,T) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}(B,T)$ 求算 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 时，不能忽略掉 $CaCO_3(s)$ 和 $CaO(s)$ 的 $G_m^{\ominus}(B)$ 或 $\Delta_f G_m^{\ominus}(B)$，即必须把纯固体或纯液体的 $G_m^{\ominus}(B)$，$\Delta_f G_m^{\ominus}(B)$ 包括在 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 之中。上面的讨论只限于纯固体和纯液体，不适用于固态溶液和液态溶液。

综上所述，当有纯固体或纯液体参加反应时，平衡常数 $K_a^{\ominus}$ 的表示式中均不出现固体或液体的平衡活度，因为在压力不太高的情况下，纯固体和纯液体的活度均可取为 1。这样，在平衡常数的表示式中只出现气态反应物质的平衡分压，平衡常数用 $K_p^{\ominus}$ 或 K_p 表示。

在均相反应中，例如气相和液相反应



$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$



$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$$

平衡时每一种参加反应的物质总是或多或少地存在于平衡体系中。相反地，在含有纯固体的多相反应中，反应有可能全部完成，即纯固体全部被反应掉。例如，反应



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

的 $K_p^{\ominus} = p_{CO_2(g)}/p^{\ominus}$。在 800℃ 时，实验测此反应的 $K_p = 0.22$atm。假设在 800℃ 的抽空容器内置有 $CaO(s)$，并通入一些 CO_2 气体。如果容器内 CO_2 的起始压力低于 0.22atm，则没有 $CaCO_3(s)$ 的形成。如果 CO_2 的起始压力高于 0.22atm，则 $CaO(s)$ 与 $CO_2(g)$ 反应生成 $CaCO_3(s)$，直至压力降至 0.22atm。如果有足够量的 CO_2 气体存在于容器中，则在 CO_2 压力降至 0.22atm 以前，所有 $CaO(s)$ 都会反应掉而生成 $CaCO_3(s)$。这就是说，在 CO_2 压力低于 0.22atm 下，容器中不可能有 $CaCO_3(s)$ 存在；高于 0.22atm 下，不可能有 $CaO(s)$ 存在。假设在 800℃ 时，抽空容器内起始时置有 $CaCO_3(s)$，则 $CaCO_3(s)$ 会分解成 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$，直至 CO_2 压力达 0.22atm 为止。如果容器的体积可以任意扩大，则所有置入的 $CaCO_3(s)$ 可以全部分解成 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$，此时 CO_2 压力低于 0.22atm。由此可知，在 800℃ 时，只有当 CO_2 压力为平衡压力 0.22atm 下，$CaCO_3(s)$、$CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 三者能平衡共存于一定体积的容器中。

8.4.3.2 难溶盐在水中的平衡

对于难溶盐 $M_{\nu+}X_{\nu-}$ 在水中的溶解平衡，即纯固态盐与其饱和水溶液之间的平衡，有



$$M_{\nu+}X_{\nu-}(s) \rightleftharpoons \nu_+ M^{z+}(aq) + \nu_- X^{z-}(aq)$$

$$K_a^{\ominus} = \frac{(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}}{a_s} = \frac{(\gamma_+ m_+ / m^{\ominus})^{\nu_+}(\gamma_- m_- / m^{\ominus})^{\nu_-}}{a_s} \quad (8-152)$$

式中 a_s 代表纯固态盐 $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ 的平衡活度，在压力不太高的情况下，可以视作 1。则

$$K_a^{\ominus} = K_{sp}^{\ominus} = (\gamma_{\pm})^{(\nu_+ + \nu_-)}(m_+ / m^{\ominus})^{\nu_+}(m_- / m^{\ominus})^{\nu_-} \quad (8-153)$$

式中 $K_{sp}^{\ominus}$ 称为标准溶度积常数。同理有经验溶度积常数 K_{sp}，简称溶度积常数

$$K_{sp} = (\gamma_{\pm})^{(\nu_+ + \nu_-)}(m^+)^{\nu_+}(m^-)^{\nu_-} \quad (8-154)$$

式(8-153)也适用于任何盐类与其饱和溶液之间的平衡。但是在溶解度较大的情况中，$\gamma_{\pm}$ 与 1 的偏差较大，不能近似地取为 1。

例 8-20 25℃时，AgCl(s)在水中的 K_{sp} 已测得为 $1.78 \times 10^{-10}(\text{mol·kg}^{-1})^2$。试求 25℃时 AgCl(s)在下列溶液中的溶解度：(1)纯水；(2)0.100mol·kg^{-1} KNO_3 水溶液；(3)0.100mol·kg^{-1} KCl 水溶液。

解



(1) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$$K_{sp} = \gamma_{\pm}^2 m_{Ag^+} \cdot m_{Cl^-}$$

因为 AgCl(s)在水中的 K_{sp} 值很小，AgCl 饱和水溶液的离子强度很低，所以 $\gamma_{\pm}$ 可近似地取为 1。因为溶液中只含一种溶质，所以 $m_{Ag^+} = m_{Cl^-}$

$$1.78 \times 10^{-10}(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^2 = (m_{Ag^+})^2$$

$$m_{Ag^+} = 1.33 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

25℃时 AgCl(s)在纯水中的溶解度为 $1.33 \times 10^{-5}\text{mol·kg}^{-1}$。

(2) 0.100mol·kg^{-1} KNO_3 水溶液中的离子强度 $I_m = 0.100\text{mol·kg}$，根据 Debye-Hückel 极限公式，$\gamma_{\pm} = 0.78$，$m_{Ag^+} = m_{Cl^-}$。

$$1.78 \times 10^{-10}(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^2 = (0.78)^2(m_{Ag^+})^2$$

$$m_{Ag^+} = 1.71 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

AgCl(s)在 0.100mol·kg^{-1} KNO_3 水溶液中的溶解度为 $1.71 \times 10^{-5}\text{mol·kg}^{-1}$，比在纯水中的溶解度增加 29%。这是由于 KNO_3 的加入，引起 $\gamma_{\pm}$ 的降低，溶解度的增加，这种现象称为盐效应(salt effect)。

(3) 同理，0.100mol·kg^{-1} KCl 水溶液的 $I_m = 0.100\text{mol·kg}^{-1}$，$\gamma_{\pm} = 0.78$。从 AgCl 溶解所形成的 Cl^- 可忽略不计，因此 $m_{Cl^-} = 0.100\text{mol·kg}^{-1}$(可视作全部从 KCl 溶解所形成的)。

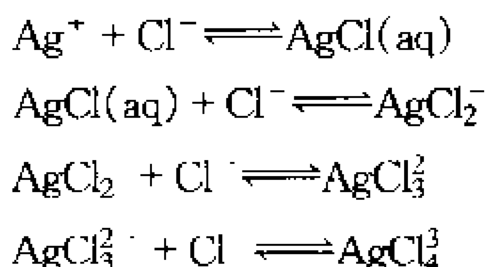
$$1.78 \times 10^{-10}(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^2 = (0.78)^2(m_{Ag^+})(0.100\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$m_{Ag^+} = 2.9 \times 10^{-9}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

AgCl(s) 在 0.100mol·kg^{-1} KCl 水溶液中的溶解度为 $2.9 \times 10^{-9}\text{mol·kg}^{-1}$。

AgCl(s)的溶解度显著降低,这是由共离子效应造成的。

在此例中,我们假定所有溶解的 AgCl 都以 Ag^+ 和 Cl^- 形式存在于溶液中,不形成离子对。这个假定对 1-1 型电解质的稀溶液还可以说是合理的,但对于其他价型电解质就不一定合理了。如果考虑离子对的形成,则计算就较麻烦。虽然在本例中,不考虑离子对的形成,但是 Ag^+ 与 Cl^- 在水溶液中可以形成如下几种络离子



$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(aq)$$
$$AgCl(aq) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$$
$$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$$
$$AgCl_3^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_4^{3-}$$

若考虑络离子的形成,则(1)和(2)的结果仍是正确的,但是(3)的结果是不正确的。

同样地,如果将 AgCl 晶体加入足够大量的水中,则所有 AgCl 晶体会在$(\gamma_\pm^2 m_{Ag^+} m_{Cl^-})$值达到 K_{sp}以前,全部溶解在水中,形成未饱和 AgCl 水溶液。

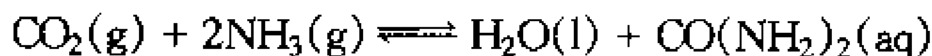
8.4.3.3 杂平衡常数

无论反应是气相、液相或多相的,化学平衡条件均为 $\sum_B \nu_B\mu_B = 0$。但是根据采用的化学势 μ_B 的表达式不同,平衡常数 K 的表示式和数值可以不同。在反应平衡时

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT\ln K_a^\ominus$$

上式是化学反应在温度 T 时的标准摩尔自由能变化与反应的平衡常数之间的重要关系式。根据定义:$\Delta_r G_m^\ominus(T) \equiv \sum_B \nu_B\mu_B^\ominus$ 。各反应物质的标准态的规定可以是不同的,在利用这个定义式求算 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$时,必须用各反应物质所规定的标准态的自由能值,然后通过关系式求出平衡常数 K。在一个反应体系中,若各反应物质的标准态规定得不同,则各用各的标准自由能值来求算 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$值,由此而算得的 K 称为“杂”平衡常数。这是最方便的办法,因为各个 $\mu_B^\ominus$ 值所指的状态正是热力学函数表中所列的标准态。

例 8-21 从各反应物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$(B,298.15K)值(可从热力学函数表中查得)求下列反应的 $K^\ominus$(298.15K):



$$CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons H_2O(l) + CO(NH_2)_2(aq)$$

已知各反应物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$(B,298.15K)分别为

$CO_2(g)$:	$-394.38 kJ\cdot mol^{-1}$
$NH_3(g)$:	$-16.64 kJ\cdot mol^{-1}$
$H_2O(l)$:	$-237.19 kJ\cdot mol^{-1}$

$CO(NH_2)_2(aq, m = 1mol \cdot kg^{-1})$: $-234.54kJ \cdot mol^{-1}$

各反应物质的化学势表达式如下

$$\mu_{CO_2} = \mu_{CO_2}^{\ominus} + RT\ln(f_{CO_2}/p^{\ominus})$$

$$\mu_{NH_3} = \mu_{NH_3}^{\ominus} + RT\ln(f_{NH_3}/p^{\ominus})$$

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^{\ominus} + RT\ln(\gamma_{H_2O}x_{H_2O})$$

$$\mu_u = \mu_u^{\ominus} + RT\ln(\gamma_u m_u/m^{\ominus})$$

解 将上列各化学势表达式代入 $\sum_B \nu_B\mu_B = 0$，得

$$-RT\ln K^{\ominus} = \sum_B \nu_B\mu_B^{\ominus}$$

$$-RT\ln\frac{(\gamma_u m_u/m^{\ominus})(\gamma_{H_2O}x_{H_2O})}{(f_{CO_2}/p^{\ominus})(f_{NH_3}/p^{\ominus})^2} = \mu_u^{\ominus} + \mu_{H_2O}^{\ominus} - \mu_{CO_2}^{\ominus} - 2\mu_{NH_3}^{\ominus}$$

$$= \Delta_f G_m^{\ominus}(u, 298.15K) + \Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O, 298.15K) - \Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2, 298.15K) - 2\Delta_f G_m^{\ominus}(NH_3, 298.15K)$$

$$= [(-203.85) + (-237.19) - (-394.38) - 2(-16.64)]kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= -13.38kJ \cdot mol^{-1}$$

若压力不高，又是稀溶液，则 $f_B \approx p_B, x_{H_2O} \to 1, \gamma_{H_2O} \to 1, \gamma_u \to 1$，

$$-8.314 \times 298.15 \times \ln\frac{(m_u/m^{\ominus})}{(p_{CO_2}/p^{\ominus})(p_{NH_3}/p^{\ominus})^2} = -13\ 380$$

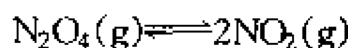
$$\ln K = 5.398$$

$$K = 220.90$$

这样的 K 就是“杂”平衡常数，“杂”的含意就是反应体系中各反应物质所取的标准态不同。

习　题

8-1　已知四氧化二氮的分解反应



$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

在25℃时，$\Delta_r G_m^{\ominus} = 4.78kJ \cdot mol^{-1}$。试判断在此温度及下列条件下，反应的方向：

(1) N_2O_4(101 325Pa)，NO_2(10×101 325Pa)；　〔答案：向左〕

(2) N_2O_4(10×101 325Pa)，NO_2(101 325Pa)；　〔答案：向右〕

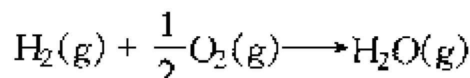
(3) N_2O_4(3×101 325Pa)，NO_2(2×101 325Pa)。　〔答案：向左〕

8-2　(1)反应 $C(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1\ 000K) = 1\ 928J \cdot mol^{-1}$，现有与碳反应的气体是由10%$CH_4$、80%$H_2$ 及10%N_2(体积%)组成的，试问在 $T = 1\ 000K$ 及 $p = 101\ 325Pa$ 时，甲烷能否形成？(2)在(1)的条件下，试问在多大压力下甲烷合成反应才是可能的？

〔答案:(1) $\Delta_r G_m^\ominus = 3.85\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$; (2) $p > 1.59 \times 101\ 325\text{Pa}$〕

8-3　反应 $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$ 在 2 000K 时的 $K_p^\ominus = 3.27 \times 10^7$,设在此温度下有由 CO、O_2、CO_2 组成的混合气体,它们的分压分别为 1 013.25、5 066.25、101 325Pa,试计算此条件下的 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$。反应向哪个方向进行?如果 CO、CO_2 的分压不变,要使反应逆向进行,O_2 的分压应是多少?设气体服从理想气体状态方程。　〔答案:$-84.75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,向右,<31Pa〕

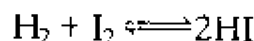
8-4　已知在 25℃,反应



$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$$

的 $\Delta_r G_m^\ominus = -228.59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。25℃时水的饱和蒸气压为 3.166 3kPa,水的密度为 $997\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。求在 25℃,反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$。　〔答案:$\Delta_r G_m^\ominus = -237.81\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

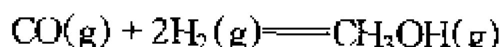
8-5　设有气相反应平衡



$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

在温度为 T 和体积为 V 的容器中,加入 1mol H_2 和 3mol I_2,反应平衡时生成 $x$mol HI。在上述平衡混合物中再加入 2mol H_2,则平衡时生成 $2x$mol HI。计算 K。　〔答案:4〕

8-6　在 700K 的 2L 容器中,加入 0.1mol CO 和催化剂,通入 H_2 气后发生下列反应



$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

反应达平衡后,总压为 709 275Pa,生成 0.06mol CH_3OH。(1)计算 K_p;(2)若不存在催化剂,则加入与(1)相同量的 CO 和 H_2,最后压力为多少?

〔答案:(1)$8.57 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-2}$;(2)1 058.846kPa〕

8-7　反应 $LiCl\cdot 3NH_3(s) \longrightarrow LiCl\cdot NH_3(s) + 2NH_3(g)$,在 40℃时 $K_p = 9.24 \times 10^{10}\text{Pa}^2$。40℃,5L 容器内含 0.1mol $LiCl\cdot NH_3$。试问需要通入多少 mol NH_3,才能使 $LiCl\cdot NH_3$ 全部变成 $LiCl\cdot 3NH_3$?　〔答案:0.784mol〕

8-8　在 929K 时,硫酸亚铁按下式分解



$$2FeSO_4(s) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + SO_2(g) + SO_3(g)$$

反应达平衡后,在两种固体均存在下的气体总压为 91 192.5Pa。(1)计算 929K 时 K_p;(2)如果开始时,在 929K 的容器中含有过量的硫酸亚铁和压力为 60 795Pa 的 SO_2,试计算最后平衡总压力。　〔答案:(1)$2.08 \times 10^9\text{Pa}^2$;(2)109 600Pa〕

8-9　反应 $NH_4HS(s) \longrightarrow NH_3(g) + H_2S(g)$ 在 20℃时 $K_p = 5.13 \times 10^8\text{Pa}^2$。在 20℃,2.4L 容器内含 $NH_4HS(s)$ 0.06mol。(1)计算平衡时 $NH_4HS(s)$ 的分解百分率;(2)计算 $NH_4HS(s)$ 的分解百分率为 1%时的 NH_3 的物质的量;(3)在反应平衡体系中加入更多的 $NH_4HS(s)$,对 NH_3 的平衡分压有无影响?　〔答案:(1)$\alpha = 37.18\%$;(2)$n_{NH_3} = 6.0 \times 10^{-4}\text{mol}$;(3)无影响〕

8-10　在一定温度下,在含过量硫的容器中通过 202 650Pa 的 CO,发生下列反应



$$S(s) + 2CO(g) \longrightarrow SO_2(g) + 2C(s)$$

反应达平衡时总压为 104 364.75Pa,试计算 K_p。　〔答案:$K_p = 2.66 \times 10^{-3}\text{Pa}^{-1}$〕

8-11　反应 $Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$ 在 1 000K 时 $K_p^\ominus = 2.45 \times 10^{-7}$,假定气体为理想气体,计算在此温度下 Cl_2 的离解度。设平衡时体系总压为 101 325Pa。　〔答案:$\alpha = 2.47 \times 10^{-4}$〕

8-12 反应 $CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 在 1 000K 和总压 101 325Pa 下，CO_2 的平衡转化率为 $2.0\times10^{-7}\%$。试计算反应在此温度下的 K_p，以及反应 $2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$ 的 K_p。

〔答案：$2.01\times10^{-11}(Pa)^{\frac{1}{2}}$，$4.05\times10^{-22}Pa$〕

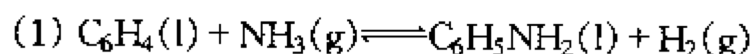
8-13 反应 $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ 在 250℃ 的 $K_p^{\ominus} = 5.92\times10^{-3}$。在 250℃ 和 3.45MPa 下，若 C_2H_4 与 H_2O 的物质的量之比为 1:5，求 C_2H_4 的平衡转化率。已知纯 C_2H_4、H_2O、C_2H_5OH 的逸度系数分别为 0.98、0.89、0.82，并假设混合物可应用路易斯-兰德尔规则。

〔答案：15.0%〕

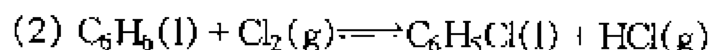
8-14 在一抽空的容器中放有 $NH_4Cl(s)$，当加热至 340℃ 时，固态的 NH_4Cl 部分分解，平衡总压为 104.6kPa。如换以 NH_4I，在同样情况下的平衡总压为 18.8kPa。如果把 NH_4Cl 和 NH_4I 固体放在一起，340℃ 时的平衡总压是多少？假设 NH_4Cl 和 NH_4I 不生成固溶体；气体服从理想气体状态方程。

〔答案：106.3kPa〕

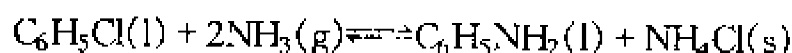
8-15 试从平衡的角度分析下列三条由苯生产苯胺的路线的现实性（设温度为 25℃）



(1) $C_6H_4(l) + NH_3(g) \rightleftharpoons C_6H_5NH_2(l) + H_2(g)$



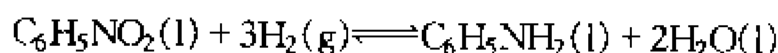
(2) $C_6H_6(l) + Cl_2(g) \rightleftharpoons C_6H_5Cl(l) + HCl(g)$



$C_6H_5Cl(l) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons C_6H_5NH_2(l) + NH_4Cl(s)$



(3) $C_6H_6(l) + HNO_3(l) \rightleftharpoons C_6H_5NO_2(l) + H_2O(l)$



$C_6H_5NO_2(l) + 3H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_5NH_2(l) + 2H_2O(l)$

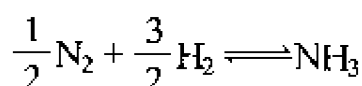
已知 $C_6H_5NO_2(l)$ 的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15K) = 146.23kJ\cdot mol^{-1}$；其他物质的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15K)$ 查附录。

〔答案：路线(2)、(3)有现实意义〕

8-16 已知反应 $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO(g)$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15K) = 90.37kJ\cdot mol^{-1}$。试利用附录所载各物质的标准摩尔熵，计算此反应在 25℃ 时的标准平衡常数。

〔答案：0.65×10^{-15}〕

8-17 在 25℃ 和 101 325Pa 下进行下列反应



$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$$

反应从 1:3 的 N_2 和 H_2 的混合气体开始。画出此反应的 $G(\xi)$-ξ 图。并求出 $K_p^{\ominus}$。已知 $\Delta_f G_m^{\ominus}(NH_3) = -16.5kJ\cdot mol^{-1}$。

〔答案：$K_p^{\ominus} = 779.8$〕

8-18 25℃ 时氯化铵在抽空的容器中按下式分解并建立平衡



$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

试利用附录所载的各物质的标准摩尔生成吉氏自由能，计算 25℃ 时 NH_3 的平衡分压。设气体服从理想气体状态方程。

〔答案：$0.80\times10^{-3}Pa$〕

8-19 气态 HNO_3 可按下式分解



$$4HNO_3(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + 2H_2O(g) + O_2(g)$$

如果反应用纯 $HNO_3(g)$ 开始，试证明

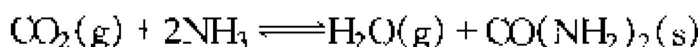
$$K_p = \frac{1\ 024 p_{O_2}^7}{(p - 7p_{O_2})^4}$$

式中 p 为平衡总压，p_{O_2} 为 $O_2(g)$的平衡分压。

8-20　已知下列数据(25℃)

物　质	C(石墨)	$H_2(g)$	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$CO(NH_2)_2(s)$	$NH_3(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$S_m^\ominus/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	5.740	130.57	191.5	205.03	104.6	−16.5	−394.36	−228.59
$\Delta H_m^\ominus/kJ\cdot mol^{-1}$	393.51	−285.83	0	0	−631.66			

求 25℃ 下 $CO(NH_2)_2(s)$的标准摩尔生成吉氏自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$，以及反应



$$CO_2(g)+2NH_3 \rightleftharpoons H_2O(g)+CO(NH_2)_2(s)$$

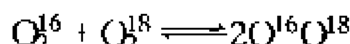
的标准平衡常数 $K_p^\ominus$。　　〔答案：$\Delta_f G_m^\ominus[CO(NH_2)_2(s)]=-197.47kJ\cdot mol^{-1}$；$K_p^\ominus=0.59$〕

8-21　已知 25℃，$CO(g)$和 $CH_3OH(g)$的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 −110.52 及 −200.7$kJ\cdot mol^{-1}$。$CO(g)$、$H_2(g)$、$CH_3OH(l)$的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ 分别为 197.56、130.57 及 127.0$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。又知 25℃ 甲醇的饱和蒸气压为 16 586.90Pa，摩尔气化热 $\Delta_{vap}H_m^\ominus=38.0kJ\cdot mol^{-1}$，蒸气可视为理想气体利用上述数据，求 25℃，反应 $CO(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K_p^\ominus$。　　〔答案：$\Delta_r G_m^\ominus=-24.8kJ\cdot mol^{-1}$；$K_p^\ominus=2.21\times10^4$〕

8-22　(1) 计算反应 $H_2(g) \rightleftharpoons 2H(g)$在 3 000K 时的 $K_p^\ominus$ 值，已知 $m_H=1.637\times10^{-27}kg$，$g_{e,0}(H)=2$，$g_{e,0}(H_2)=1$，$\sigma$ $\Theta_r(H_2)=2\times85.4K$，$q_V(H_2)=1$，$\Delta_r U_m^\ominus(0K)=432.2kJ\cdot mol^{-1}$。

(2) 计算 H_2 在 101 325Pa 和 3 000K 时的离解度。　　〔答案：(1)3.06×10^{-2}；(2)0.087〕

8-23　计算同位素交换反应



$$O_2^{16}+O_2^{18} \rightleftharpoons 2O^{16}O^{18}$$

在 25℃时 $K_p^\ominus$ 值。已知 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)/RT=0.029$，各振动配分函数的比值为 1，各同位素分子间核间距相同。

8-24　推导出反应 $2HI \rightleftharpoons H_2+I_2$ 的 $K_p^\ominus$ 的统计表达式，并计算 273K 和 1 500K 时的 $K_p^\ominus$ 值。有关数据如下：

	$I/10^{-4}g\cdot cm^2$	$\nu/10^{-12}s^{-1}$	$D_0/kJ\cdot mol^{-1}$
HI	4.284	69.24	294.97
H_2	0.4544	132.4	431.96
I_2	741.6	6.424	148.74

〔答案：6.4×10^{-4}；5.3×10^{-2}〕

8-25　计算 $F_2 \rightleftharpoons 2F$ 在 900K 时的 $K_p^\ominus$ 值。已知

(1) F 原子的电子基态是四重简并的，而较高电子能级为二重简并的，波数为 404cm^{-1}，则其电子配分函数为

$$q_e=4+2\exp\left(\frac{-581}{T/K}\right)$$

F_2 分子的电子基态是非简并的，在 900K 时不激发。

(2) F_2 分子的核间距离为 1.418×10^{-10}m,F 原子的摩尔质量为 18.99×10^{3}kg·mol^{-1},转动惯量 I 为 31.714×10^{-47}kg·m^2。

(3) F_2 分子的基本振动波数为 892cm^{-1},故 $\Theta_v=1\ 279$K。

(4) F_2 分子在 0K 时离解能为 154kJ·mol^{-1}。 〔答案:1.14×10^{-3}〕

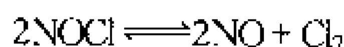
8-25′ (1) 利用表册数据,计算 $H_2 \rightleftharpoons 2H$ 反应在 1500K 时的 $K_p^\ominus$ 值;(2) 利用(8-22)题中求出的 3 000K 时的 $K_p^\ominus$ 值,计算反应在 1 500K 和 3 000K 之间的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值。

〔答案:(1) 3.23×10^{-10};(2) 458.1 kJ·mol^{-1}〕

8-26 在没有空气的条件下,乙炔通过灼热管子,很容易转变为苯。利用表册数据,计算 $3C_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_6$ 在 1 000K 时的 $K_p^\ominus$ 值,并证实这一途径是可行的。 〔答案:1.02×10^{13}〕

8-27 在 101 325Pa 下,气态 I_2 在 600℃时 1%离解成 I;在 800℃有 25%离解成 I。试求此离解反应在 600℃和 800℃之间的 $\Delta_r H_m^\ominus$。 〔答案:128.05kJ·mol^{-1}〕

8-28 设有下列反应平衡



$$2NOCl \rightleftharpoons 2NO + Cl_2$$

(1) 在 200℃的容器中通入一定量 NOCl,反应达平衡后,总压为 101 325Pa,NOCl 的分压为 $0.64\times101\ 325$Pa,试计算 $K_p^\ominus$;(2) 200℃时温度每升高一度,$K_p^\ominus$ 增加 1.5%,计算 $\Delta_r H_m^\ominus$;(3) 假定 200℃时的 K_p 为 $0.1\times101\ 325$Pa,计算 NOCl 的离解度为 0.2 时的总压。

〔答案:(1) 0.016 9;(2) 27.92kJ·mol^{-1};(3) $17.6\times101\ 325$Pa〕

8-29 反应 $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$ 的平衡压力与温度的关系,经实验测定如下

t/℃	30	50	70	90	100	110
p/133.32Pa	6.2	30.0	120.4	414.3	731.1	1 252.6

(1) 求反应的 $K_p^\ominus$ 与温度 T 的函数关系;(2) 求碳酸氢钠的分解温度(分解压力为 101 325Pa的温度);(3)求反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$。

〔答案:(1) $\ln K_p^\ominus = 39.84 - \dfrac{15\ 412.6}{T/K}$;(2) 373.8K;(3) 128.1kJ·mol^{-1}〕

8-30 反应 $C_6H_{12}(g) \rightleftharpoons C_5H_9CH_3(g)$ 的 $K_p^\ominus$ 与 T 的关系为

$$\ln K_p^\ominus = 4.184 - \frac{2\ 059}{T/K}$$

计算 25℃时的反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$。 〔答案:34.79J·mol^{-1}·k^{-1}〕

8-31 反应 $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$ 在 100℃时 $K_p = 8\times10^{-9}\times101\ 325$Pa,$\Delta_r S_m^\ominus$(373K) = 125.52J·mol^{-1}K^{-1}。

(1) 计算 100℃,$p_总 = 2\times101\ 325$Pa 时的离解度;(2) 计算反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$(373K);(3) 设 $\sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) = 0$,求 $p_总 = 2\times101\ 325$Pa 时,在什么温度下光气的离解度为 0.1%?

8-32 A(g)按下式分解 $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$。在 25℃,0.5L 容器中装有 1.588g A(g),实验测得解离平衡时总压力为 101 325Pa。在 45℃时,0.5L 容器中装有 1.35g A(g),解离度为 37%,

平衡时总压力为 $1.05\times101\ 325Pa$。已知该反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 与温度的关系为 $\Delta_r H_m^{\ominus}=a+bT$；$S_m^{\ominus}(A(g),298.15K)=304.3J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$；A(g)的相对分子质量为 92.02；$S_m^{\ominus}(B(g),298.15K)=240.45J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。气体可当作理想气体。

(1) 在 25℃，A(g)、B(g)分压均为 $1.5\times101\ 325Pa$ 时，反应进行的方向；

(2) 求 a 及 b 的数值。

〔答案：(1)反应向左进行；(2)$a=-57\ 586.57J\cdot mol^{-1}$，$b=386.05J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$〕

8-33 在 1 000℃，1L 容器内含过量碳，通入 4.25g CO_2 后发生下列反应

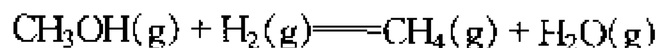


$$C(s)+CO_2(g)=\!=\!=2CO(g)$$

反应平衡时的气体密度相当于平均摩尔质量为 $36g\cdot mol^{-1}$ 的气体的密度。

(1) 计算平衡总压和 K_p。(2)若加入惰性气体 He，使总压加倍，则 CO 的平衡量是增加、减少还是不变？(3)若加入 He，使容器体积加倍，而总压维持不变，则 CO 的平衡量将发生怎样变化？〔答案：(1)$K_p=5.29\times101\ 325Pa$；(2)无影响；(3)CO 平衡量由 0.065mol 增大至 0.106mol〕

8-34 合成甲醇反应 $CO(g)+2H_2(g)=\!=\!=CH_3OH(g)$ 的一个重要副反应是



$$CH_3OH(g)+H_2(g)=\!=\!=CH_4(g)+H_2O(g)$$

若已知 $\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}=(-90\ 642.18+221.33T)J\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}=(-115\ 507.69-6.69T)J\cdot mol^{-1}$。

(1) 求 700K 时体系达平衡时产物是什么？

(2) 提高反应体系压力，对此反应体系有无影响？ 〔答案：(1)CH_4+H_2O；(2)提高转化率〕

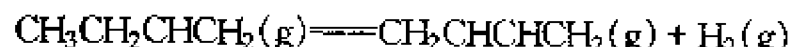
8-35 (1) 应用路易斯-兰德尔规则及逸度系数图，求在 250℃、$200\times101\ 325Pa$ 下，合成甲醇反应 $CO(g)+2H_2(g)=\!=\!=CH_3OH(g)$ 的 K_γ。

(2) 已知在上述条件下，此反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}=25784J\cdot mol^{-1}$，求此反应的 $K_f^{\ominus}$ 及 $K_p^{\ominus}$；

(3) 化学计量比的原料气在上述条件下达平衡时，求混合物中甲醇的摩尔分数。

〔答案：(1) $K_\gamma=0.266$；(2)$K_f^{\ominus}=0.002\ 66$，$K_p^{\ominus}=0.010$；(3)$x_{甲醇}=0.766$〕

8-36 用丁烯脱氢制丁二烯，反应如下



$$CH_3CH_2CHCH_2(g)=\!=\!=CH_2CHCHCH_2(g)+H_2(g)$$

为了增加丁烯的转化率，加入惰性气体水蒸气，C_4H_8 与 H_2O 的物质的量之比为 1:15。操作压力为 202.7kPa。问在什么温度下，丁烯的平衡转化率可达到 40%。所需的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15K)$ 及 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15K)$ 的数据可查附录，并假设该反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随温度而变，气体服从理想气状态方程。

〔答案：1 351.03℃〕

8-37 一种制取甲醛的工业方法是使甲醇和空气的混合气通过银催化剂；反应是在 500℃，0.1MPa 的条件下进行的。在生产过程中发现银渐渐失去光泽，且有一部分成为粉末状。试判断此现象是否系 Ag_2O 生成所致。已知 Ag、O_2、Ag_2O 的恒压摩尔热容分别为 26.8、31.4、$65.7J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$；Ag 的 $S_m^{\ominus}(298.15K)$ 为 $42.70J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。所需的其他数据查附录。

〔答案：不是〕

8-38 反应 $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)=\!=\!=NH_3(g)$ 在 450℃ 时的标准平衡常数为 6.55×10^{-3}。已知 25℃ 时 NH_3 的标准摩尔生成焓为 $-45.69kJ\cdot mol^{-1}$，各组分的恒压摩尔热容如下(单位为 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)：

$$N_2\quad c_{p,m}^{\ominus}=26.98+5.91\times10^{-3}T$$

$$H_2 \quad c_{p,m}^{\ominus} = 29.07 - 0.84\times10^{-3}T$$

$$NH_3 \quad c_{p,m}^{\ominus} = 25.89 + 32.58\times10^{-3}T$$

假定气体服从理想气体状态方程，试计算此反应在327℃时的标准平衡常数。

〔答案：3.80×10^{-2}〕

8-39 计算25℃时 $0.2\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl 水溶液中的 $m_{H_3O^+}$。〔答案：$1.69\times10^{-7}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$〕

8-40 纯水的离子积常数与温度的关系式为

$$\lg K_w^{\ominus} = 948.8760 - \frac{24\,746.26}{T/\text{K}} - 405.8639\lg(T/\text{K}) + 0.48796(T/\text{K}) - 0.2371\times10^{-3}(T/\text{K})^2$$

计算25℃时纯水的电离反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

〔答案：$79.91\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；$-75.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$；$57.32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

8-41 求算25℃时 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $NaC_2H_3O_2$ 水溶液中的 $m_{H_3O^+}$，已知25℃时 $HC_2H_3O_2$ 的 $K_{a,m}^{\ominus} = 1.75\times10^{-5}$。（提示：醋酸根离子是碱，与水发生反应 $C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$）

〔答案：$m_{H_3O^+} = 1.32\times10^{-9}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$〕

8-42 证明：$\Delta_r G_m^{\ominus'} = \Delta_r G_m^{\ominus} - 16.118\nu_{H^+}RT$，式中 $\Delta_r G_m^{\ominus'} = \sum_{i\neq H^+} \nu_i\mu_i^{\ominus} + \nu_{H^+}\mu(H^+, a_{H^+} = 10^{-7})$，在生化反应中用 $\Delta_r G_m^{\ominus'}$，因为反应体系中 m_{H^+} 接近于 $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。

8-43 气态正戊烷和异戊烷的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15\text{K})$，分别为 -194.4 和 $-200.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；液体的饱和蒸气压分别为

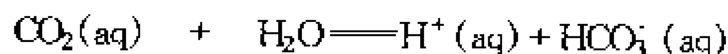
正戊烷：$\lg(p/101\,325\text{Pa}) = 3.9714 - \dfrac{1065}{T/\text{K} - 41}$

异戊烷：$\lg(p/101\,325\text{Pa}) = 3.9089 - \dfrac{1024}{T/\text{K} - 40}$

计算25℃时异构化反应：正戊烷$\rightleftharpoons$异戊烷的气相中 K_p 和液相中的 K_x。假定气相为理想气体混合物，液相为理想液态混合物。〔答案：$K_p = 13.22$；$K_x = 10.21$〕

8-44 蒸馏水放在开口容器中，溶解的气体（主要是 CO_2）将改变水的pH使其偏离7.00。

(1) 试计算饱和了 CO_2 的蒸馏水的pH为多少？已知在25℃和 CO_2 的压力为101 325Pa时，100g水中含0.145g CO_2，假定只存在下面一种反应



$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

$\dfrac{\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15\text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	-386.02	-237.178	0	-586.848

(2) 若溶液中 CO_2 的浓度可用 $c_{CO_2} = kp_{CO_2}$ 表示，k 为常数。试计算 $p_{CO_2} = 4\times10^{-2}\times 101\,325\text{Pa}$ 时，蒸馏水的pH。〔答案：3.9254；4.6244〕

8-45 试证明：反应 $A + B \rightleftharpoons 2C$ 在气相中进行的平衡常数 K_p，与在溶液中进行的平衡常数 K_x 的关系为

$$\frac{K_p}{K_x} = \frac{k_C^2}{k_A\cdot k_B}$$

式中 k_A、k_B、k_C 分别是A、B、C溶于溶剂中的亨利常数。

参考文献

蔡经炳.1983.关于温度对化学反应方向的影响.化学通报,9:53

蔡经炳.1987.关于浓度对化学平衡的影响.大学化学,5:23

陈鸿贤.1980.关于 van't Hoff 公式与温度对化学反应方向的影响的讨论.化学通报,10:609

陈子唐.1988.溶剂化效应对有机反应平衡和立体化学的影响.大学化学,3:27

程洪奎.1981.关于多重平衡的平衡常数的计算和应用.大连铁道学院学报,3:11

丁勇,袁履冰.1989.高压液相化学平衡.大学化学,3:37

高执棣.1987.关于 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta G^{\ominus}$ 的一些问题.大学化学,2:48

侯建武.1989.化学反应等温方程各种表示式之异同.教材通讯,2:37

胡教平.1984.N_2O_4 ══ $2NO_2$ 反应过程的物理化学分析.化学教育,5:6

黎松强.1985.不参加反应的气体对化学平衡的影响.化学教育,3:52

李崇虎.1987.关于平衡判据的讨论.大学物理,9:27

李家玉.1982.论吕-查得原理应用的局限性.上海师范学院学报(自然),1:81

李振林.1987.化学反应进行的方向及能量的变化.化学教育,5:30

刘士荣,杨爱云.1988.关于化学反应等温式的几个问题.化学通报,7:50

刘亚勋,张有福.1986.对化学反应中 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta G^{\ominus}$ 单位的讨论.大学化学,2:55

陆大钧.1964.应用图表计算化学反应的最大平衡产率.化学通报,10:53

施印华.1986.理想溶液反应 $\Delta G^{\ominus}$ 与平衡常数 K 的关系.化学通报,1:44

施印华.1989.矩阵法配平化学计量方程式.化学通报,7:50

陶祖贻.1988.离子交换平衡.化学通报,7:12

童祜嵩.1986.$\Delta G^{\ominus}=-RT\ln K$ 的推导与惰性物种在决定反应平衡中的作用.化学通报,12:46

王智民,韩基新.1984.也谈 ΔG 与 $\Delta G^{\ominus}$ 的差别及相互关系.化学通报,3:59

徐洁,侯建武.1986.关于化学平衡的某些问题.教材通讯,4:36

杨永华.1984.关于本刊 ΔG 与 $\Delta G^{\ominus}$ 的差别及相互关系是什么一文的意见.化学通报,3:59

余世鑫.1980.关于化学平衡常数有无单位的看法.化学教育,4:25

袁天佑.1989.Cu^{+} 和 Cu^{2+} 相互转化的热力学讨论.大学化学,5:51

张索林,魏雨,童汝亭.1986.物质数量(或浓度)对化学平衡的新描述.大学化学,3:25

张索林,张光宇,刘晓地.1994.对《浓度影响化学平衡描述》的几点补充.大学化学,9(3):37

张仲仪.1983.关于化学反应的 ΔH 和 ΔG 的单位.化学教育,4:17

赵梦月,吕灵翠.1985.化学反应吉布斯函数与系统吉布斯函数变化的关系.化学通报,11:64

赵慕愚.1982.复杂化学平衡计算中的自由能最小化方法,化学通报,1:34

朱如曾.1982.假想分子与化学平衡.力学学报,2:180

朱志昂.1987.关于化学反应教学中的几个问题.化学通报,7:38

邹仁鋆.1980.论裂解反应系统热力学和动力学因素的综合作用.河北工学院学报,3:1

邹仁鋆.1982.再论裂解反应系热力学和动力学因素的综合作用.河北工学院学报,1:100

Denbigh K G 著.1985.化学平衡原理.第 4 版.戴冈夫,谭曾振,韩德刚译.北京:化学工业出版社

Guenther W B 著.1989.化学平衡.戴明,冯颖铎,冯成武译.北京:石油大学出版社

第 9 章　化学动力学

9.1 引　言

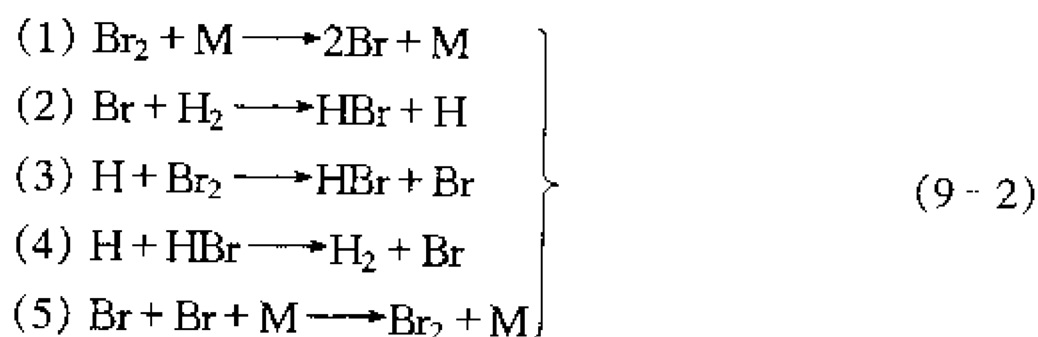
9.1.1 研究的对象

化学热力学是从相对静止的观点，研究处于热力学平衡态的体系，解决化学反应的方向、限度及能量转换问题。它只能回答化学反应的可能性问题，而不能回答在给定条件下需要多长时间始可获得预期的产量，即不能回答化学反应现实性问题。化学动力学是从运动的绝对性研究化学反应的速率及机理的一门学科。它研究的对象可分为总包反应、基元反应和基元化学物理反应（又称态-态反应）三个层次。例如，溴化氢气体的合成，其总包反应(overall reaction)的化学计量方程为



$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr \qquad (9-1)$$

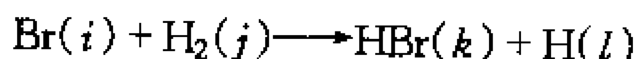
这不意味着一个氢分子与一个溴分子直接反应生成两个溴化氢分子。事实上，它是由以下几个步骤所组成



$$\left.\begin{array}{l}(1)\ Br_2 + M \longrightarrow 2Br + M \\ (2)\ Br + H_2 \longrightarrow HBr + H \\ (3)\ H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br \\ (4)\ H + HBr \longrightarrow H_2 + Br \\ (5)\ Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M\end{array}\right\} \qquad (9-2)$$

式中 M 是指反应器壁或其他第三体分子，它是惰性物质只能起传递能量作用。这每一步骤的反应称为基元反应(elementary reaction)。在基元反应中，大量的反应物粒子在碰撞中一步直接转化为生成物而不再经过任何中间步骤。基元反应可简称为一步反应。

参加基元反应的大量的反应物（或生成物）同种粒子其宏观性质完全相同，但每个粒子微观性质彼此不同，各处于不同的量子状态。分别处于某量子状态 i, j 的反应物分子反应为分别处于某量子状态 k, l 的生成物分子，这一反应过程称为基元化学物理反应(elementary chemi-physical reaction)，又称为态-态反应(state-state reaction)。例如，在上述基元反应(2)中态-态反应是微观概念，而总包反应、基元反应是宏观概念。



$$Br(i) + H_2(j) \longrightarrow HBr(k) + H(l)$$

总包反应包含若干个基元反应,任一基元反应都是大量的态-态反应对所有可及的量子状态的统计平均。研究总包反应和基元反应的规律性属于宏观反应动力学的范畴。研究态-态反应则属于微观反应动力学,又称为分子反应动力学的范畴。总包反应只含一种基元反应时,称这样的总包反应为简单反应(simple reaction)。总包反应包含两个或者两个以上的基元反应时,以前称为复杂反应(complex reaction),IUPAC推荐使用复合反应(composite reaction)这一术语。

9.1.2 化学动力学的任务和目的

化学动力学的基本任务之一是研究各种因素,如浓度、温度、催化剂、溶剂以及光、电、超声波等外场对反应速率的影响,从而给人们提供选择反应的条件,使化学反应按我们希望的速率进行。化学动力学的另一基本任务是揭示化学反应的历程(或称为机理),找出决定反应速率的关键所在,使主反应按照我们所需要的方向进行,并使副反应以最小的速率进行,在生产上达到多快好省的目的。化学动力学的第三个基本任务是建立基元反应的速率理论,并研究物质的结构和反应能力之间的关系,以期预测各种反应的速率。近20年来由于实验技术和理论的发展,人们已经能够做到从分子能级的水平上来探索基元反应的规律。

9.1.3 化学动力学的发展史

如果以质量作用定律的建立作为化学反应动力学成为一门独立学科的开始,那么这门学科只有110年的历史。与化学热力学相比,它是一门比较年轻的学科,但它已成为内容广泛又有众多分支的十分活跃的学科。它的发展大致可分为三个阶段:

(1) 19世纪后半叶到20世纪初的宏观动力学阶段。在这阶段,研究的对象是总包反应,主要成就是质量作用定律和阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式的建立。

(2) 20世纪初至60年代的基元反应动力学阶段。在这一阶段,研究对象是基元反应,主要成就是发现了链反应和建立了反应速率理论(碰撞理论和过渡状态理论)。1956年英国C.N.Hinshelwood及前苏联N.N.Semenov对化学反应机理和链式反应的研究的成就而获诺贝尔化学奖。德国M.Eign、英国R.G.W.Norrish、英国G.Porter三位教授用弛豫法、闪光光解法研究快速化学反应的杰出贡献而获1967年诺贝尔化学奖。

(3) 20世纪60年代以后的微观反应动力学阶段。研究对象是基元化学物理反应。其主要成就是分子束和激光技术的应用,从而开创了分子反应动力学这一新的科学分支。1986年,美籍华人李远哲、美国D.R.Herschbach、加拿大J.Polanyi因发展了交叉分子束技术、红外线发光法,对微观反应动力学研究作出的贡献而获诺贝尔化学奖。美国A.H.Zewail飞秒激光技术研究超快化学反应过

程和过渡态的成就而获 1999 年诺贝尔化学奖。2001 年，美国 William S. Knowles、日本野依良治、美国 K. Barry Sharpless 因在不对称催化合成方面的杰出贡献而共享诺贝尔化学奖。

近百年来化学动力学已经取得惊人的发展，但是对动力学现象作出定量的解释还不十分令人满意，从原子、分子水平了解物质反应能力的研究工作还很不深入，分子反应动力学的研究，无论是从实验方面还是理论方面也仅仅是开始。所以化学动力学正处于日新月异，迅速发展的阶段。

9.2　基本概念和基本定理

9.2.1　反应速率

9.2.1.1　化学反应计量学

对于已知计量学的化学反应，一般在动力学中可以写成



$$-\nu_A A - \nu_B B - \cdots = \cdots + \nu_Y Y + \nu_Z Z \qquad (9-3)$$

即以拉丁字母表上的前面字母代表反应物，后面字母代表产物。式中 ν 为化学计量数，是一没有单位的纯数，对于反应物其值为负，对于产物其值为正。为了简单，式(9-3)有时也可以用一般通用式

$$0 = \sum_B \nu_B B \qquad (9-4)$$

来表示。

在计量方程式中，一般使用不同的符号将反应物和产物关联起来。如果只是简单地涉及方程式的配平(balancing)问题，则使用等号。例如



$$H_2 + Br_2 = 2HBr \qquad (9-5)$$

如果要强调反应是在平衡态(equilibrium state)，则使用两个半箭头。例如



$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr \qquad (9-6)$$

要是想指明反应发生在某个单方向，则使用单个全箭头。例如



$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr \qquad (9-7)$$



$$H_2 + Br_2 \longleftarrow 2HBr \qquad (9-8)$$

如果在化学动力学中，在正方向上和逆方向上的反应均感兴趣，那么就使用两个全箭头。例如



$$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr \qquad (9-9)$$

如果我们认为反应是基元反应，则使用单个满箭头。例如



$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br \qquad (9-10)$$

9.2.1.2　消耗速率和生成速率

对于某种指定的反应物(reactant)来说,消耗速率(rate of consumption)或消失速率(rate of disappearance)r_r定义为

$$r_r = -\frac{1}{V}\frac{dn_r}{dt} \tag{9-11}$$

式中 t 代表时间,V 代表体积,n_r 代表反应物的物质的量。

对于某种指定的产物(product)来说,生成速率 r_p 定义为

$$r_p = \frac{1}{V}\frac{dn_p}{dt} \tag{9-12}$$

式中 n_p 代表某产物的物质的量。

如果在整个反应过程中体积保持不变,则 dn/V 可以用 dc 来代替,这里 c 为各种化学物质的物质的量浓度。对于反应(9-3)来说,在定容下有

$$r_A = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \tag{9-13}$$

$$r_Z = \frac{1}{V}\frac{dn_Z}{dt} = \frac{dc_Z}{dt} = \frac{d[Z]}{dt} \tag{9-14}$$

式(9-13)和式(9-14)表示的速率不一定是相同的,且不应该称为反应速率(rate of reaction)。

9.2.1.3　反应速率

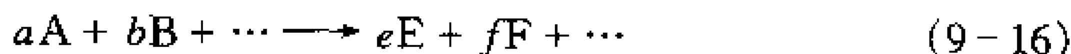
对于反应(9-4),反应进度的定义是

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$$

则反应速率的定义是

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \nu_B^{-1}\frac{dn_B}{dt} \tag{9-15}$$

这样定义的反应速率与 B 的选择无关。例如反应(9-16)



$$aA + bB + \cdots \longrightarrow eE + fF + \cdots \tag{9-16}$$

有

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = \cdots = \frac{1}{e}\frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f}\frac{dn_F}{dt} = \cdots \tag{9-17}$$

这样定义的反应速率总是正值,而且不管反应进行的条件如何,它总是正确的。例如体积随时间变化的反应,对于包含两相或两相以上的反应以及在流动反应器中进行的反应,这个定义都是正确的。反应速率也可以用 J 来表示。$\dot{\xi}$ 或 J 的 SI 单位为 $mol \cdot s^{-1}$。

$\dot{\xi}$ 是广度性质，与体系的大小有关。单位体积的反应速率 r 定义为

$$r = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{\nu_B V}\frac{dn_B}{dt} \tag{9-18}$$

式中：V 是反应体系的体积，r 是强度性质，与温度、压力和反应物质的浓度有关。如果反应体系的体积 V 保持不变或其变化可忽略不计，则

$$r = \frac{1}{\nu_B}\frac{d}{dt}\left(\frac{n_B}{V}\right) = \frac{1}{\nu_B}\frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{d[B]}{dt} \tag{9-19}$$

在本章中只限于讨论 V 保持不变的情况。应强调指出，式(9－13)、(9－14)和(9－19)是有区别的。在前两个式中的下标不能省略，在那里它代表相应反应物的消耗速率和产物的生成速率，不是反应速率，一般它与所选择的物质有关。在式(9－18)和式(9－19)中的 r 没有下标，它代表反应速率，它与所选择的物质无关。例如对反应(9－16)。反应物的消耗速率为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \tag{9-20}$$

$$r_B = -\frac{dc_B}{dt} \tag{9-21}$$

产物的生成速率为

$$r_E = \frac{dc_E}{dt} \tag{9-22}$$

$$r_F = \frac{dc_F}{dt} \tag{9-23}$$

反应速率为

$$r = -\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{e}\frac{dc_E}{dt} = \frac{1}{f}\frac{dc_F}{dt} \tag{9-24}$$

从上可得到 $r_A = ar, r_B = br, r_E = er, r_F = fr$，可用通式

$$r_B = |\nu_B| r \tag{9-25}$$

来表示。

反应速率 r 的 SI 单位为 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ 或 $mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$。凡是在说到反应速率时，必须同时给出反应的计量方程式，因反应速率定义中的 ν_B 是决定于计量方程式的写法的，反应速率的 SI 单位中的 mol 是与反应方程式有关的。

9.2.2　化学反应的速率方程

在一定温度下，反应速率往往可以表示成反应体系中各组分浓度的某种函数关系式。这种关系式称为速率方程。速率方程可表示为微分形式和积分形式，其具体形式随不同反应而异，必须由实验来确定。

9.2.2.1　速率方程和反应级数

速率方程的微分形式又简称为速率方程。对于反应(9-16)其速率方程可表示为

$$r = -\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = kc_{\mathrm{A}}^{\alpha}c_{\mathrm{B}}^{\beta}c_{\mathrm{E}}^{\gamma}c_{\mathrm{F}}^{\delta} \tag{9-26}$$

式中指数 α、β、γ、δ 与浓度和时间无关,分别称为组分 A、B、E、F 的分级数(partial order),通常与化学计量数 a、b、e、f 并不相等。这些级数均为实验量,且不一定都是整数。所有分级数 α、β、γ、δ 之和称为总级数(overall order),且一般以 n 来代表,有时简称级数。

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \delta \tag{9-27}$$

反应级数只能实验测得。实验测得的速率方程可以有简单形式,例如对于反应



$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI \tag{9-28}$$

实验测得速率方程为

$$r = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[HI]}{\mathrm{d}t} = k[H_2][I_2] \tag{9-29}$$

可看出这是二级反应。但对某些反应,实验测得的速率方程有复杂的形式。例如对反应



$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr \tag{9-30}$$

实验测得

$$r = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[HBr]}{\mathrm{d}t} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}} \tag{9-31}$$

此速率方程不具有简单浓度乘积形式,因此该反应没有简单的反应级数,反应的级数的概念对此反应就不适用。

9.2.2.2　动力学方程

对速率方程的微分形式进行积分,得到浓度与时间的关系

$$c = f(T) \tag{9-32}$$

这一积分形式又称为动力学方程。由定义(9-19)可知,实验测量反应速率需要知道 $\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}$ 的数值。如果在反应开始($t=0$)以后的不同时刻 $t_1, t_2, \cdots$ 测量出某一参加反应物种的浓度 $c_1, c_2, \cdots$,以 c 对时间 t 作图,即可得到一条曲线,称之为 $c \sim t$ 曲线或动力学曲线。图 9-1 中,ABC 为反应物的动力学曲线,虚线为产物的动力学

曲线。若在给定的时间(如 t_1)作曲线的切线,得到的斜率即为 $\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=t_1}$。因此对一个化学反应的动力学研究,首先要获得动力学曲线,然后从图上求出不同反应时刻的 $\frac{dc}{dt}$。反应开始($t=0$)时的 $\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0}$ 称为反应的初速,反应的初速在化学动力学中有时是很重要的数据。由图9-1可知,由于反应物浓度不断下降,反应速率随时间增长而减慢,因而初速有最大值。

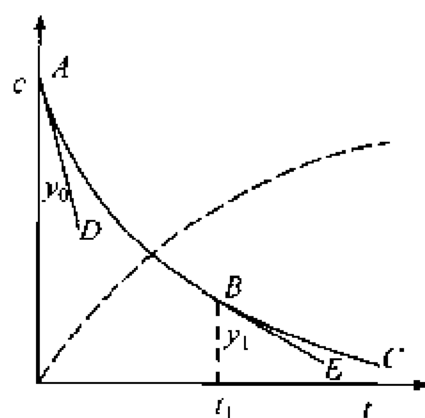


图9-1 动力学曲线

9.2.2.3 速率常数

式(9-26)中 k 是一个与浓度无关的比例系数,称为速率常数(rate constant)。k 并不是一个绝对的常数,它与温度、反应介质、催化剂、甚至有时与反应容器的器壁性质有关,只有当这些变量都确定时,k 才有确定的值。从式(9-26)可看出 k 是反应物种均为单位浓度时的反应速率,它是一个很重要的动力学量。要表征一个反应体系的速率特征,只有用 k 才能摆脱浓度的影响,否则必须注明在什么浓度时反应速率。k 的大小直接反映了速率的快慢和反应的难易。

对于反应(9-16),反应物的消耗速率方程可表示为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_E^{\gamma} c_F^{\delta} \tag{9-33}$$

$$r_B = -\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_E^{\gamma} c_F^{\delta} \tag{9-34}$$

式中 k_A、k_B 分别称为反应物A、B的消耗速率常数。产物的生成速率方程可表示为

$$r_E = \frac{dc_E}{dt} = k_E c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_E^{\gamma} c_F^{\delta} \tag{9-35}$$

$$r_F = \frac{dc_F}{dt} = k_F c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_E^{\gamma} c_F^{\delta} \tag{9-36}$$

式中 k_E、k_F 分别称为产物E、F的生成速率常数。为避免混淆,我们将 k 称为反应的速率常数,或简称速率常数。将式(9-33)~(9-36)与式(9-26)比较得到

$$k_A = ak \quad k_B = bk \quad k_E = ek \quad k_F = fk$$

或用通式(9-37)表示

$$k_B = |\nu_B| k \tag{9-37}$$

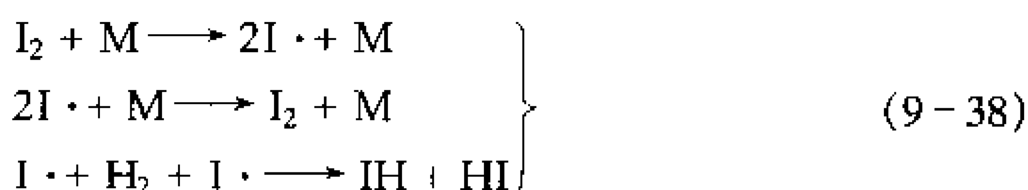
9.2.3 反应机理(或称反应历程)

9.2.3.1 反应机理

组成总包反应的那些基元反应以及它们发生的顺序,称为该反应的反应机理

(也称为反应历程或反应机制)。例如对于总包反应式(9-1),式(9-2)的五个基元反应就是该反应的反应机理。比较反应(9-28)和反应(9-30),两者的化学计量方程形式上十分相似,但速率方程(9-29)和(9-31)恰有很大的差异,其内在原因在于反应机理的不同。而反应机理正是化学动力学所要研究的主要内容之一。

反应(9-28)长期以来被认为是一简单反应。但根据较近的研究,人们认为此反应的机理至少包含下述三个基元反应



$$\left.\begin{aligned} & I_2 + M \longrightarrow 2I\cdot + M \\ & 2I\cdot + M \longrightarrow I_2 + M \\ & I\cdot + H_2 + I\cdot \longrightarrow IH + HI \end{aligned}\right\} \qquad (9-38)$$

式中I·为自由基,M为其他惰性物质(包括不起反应的H_2、I_2、HI分子)。从而可看出,反应速率方程的不同反映了反应机理的差异,而速率方程的相似并不意味着反应机理的相似。更广义地说,反应机理也包含对于基元化学物理反应详细图式的探讨,而这类问题亦常被称为分子机理。

9.2.3.2　反应分子数

一个基元反应都是由宏观上相同而微观上彼此不同的基元化学物理反应所组成,作为反应物参加每一基元化学物理反应的化学粒子(分子、原子、自由基或离子)的数目称为反应分子数。其可能采取的数值为不大于三的正整数,当其值为1、2、3时分别称为单分子反应、双分子反应、叁分子反应。最常见的是双分子反应,单分子反应次之,叁分子反应较为罕见。

应该特别指出反应级数与反应分子数是属于不同范畴的概念。反应级数是一宏观概念,它表征总包反应的反应速率对浓度的依赖关系。而反应分子数是一微观概念,是对微观的基元化学物理反应而言的。有的教科书把反应分子数定义为参加基元反应的分子数,这是不妥的,因基元反应是宏观概念,是大量分子行为的统计平均。不存在总包反应的分子数这一概念。反应级数可以采取整数、分数、零或负数。而反应分子数只能是不大于3的正整数。对于基元反应,反应级数和反应分子数两个概念均被引用,通常情况下,两者数值相等,但其意义是不同的。对于某一指定的基元反应,其反应分子数是固定不变的,但反应级数依反应条件而可能有所不同。

9.2.4　质量作用定理

质量作用定理是一经验定律,故又称为质量作用定律。1879年Guldberg和Waage在总结了大量实验的基础上提出"化学反应的速率和反应物的有效质量成正比"。这里的有效质量是指浓度,由于这一历史缘故,一直保留了质量作用定理一词。质量作用定理讨论的是在一定温度条件下,基元反应速率对于反应体系中

各组分浓度的依赖关系,它只适用于基元反应。它可描述为:对于一个基元反应,反应物组分的反应级数与构成该基元反应的各个基元化学物理反应的反应分子数相等,而对其他组分,其级数均为零。根据质量作用定理,对于基元反应可直接写出它的速率方程,即基元反应的速率只与反应物的浓度有关,反应物的分级数就是计量方程中该反应物的计量系数。例如,设一基元反应



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \tag{9-39}$$

根据质量作用定理,其反应速率可直接写成

$$r = -\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt} = kc_A^a c_B^b \tag{9-40}$$

质量作用定理的另一适用条件是要求反应物浓度不是太大,而且反应速率由化学过程决定,而不是由其他过程(如扩散)所控制。

9.2.5 阿伦尼乌斯定理

1889年Arrhenius通过大量实验与理论的论证,揭示了在恒定浓度的条件下,反应速率常数对温度的依赖关系,建立了著名的Arrhenius定理。此定理有三种不同的数学表达式

指数式
$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{9-41}$$

对数式
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{9-42}$$

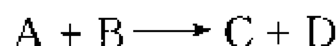
微分式
$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{9-43}$$

式中A和E_a为两个由反应本性决定而与温度、浓度无关的常数。A称为指前因子(pre-exponential factor),E_a称为阿伦尼乌斯活化能(Arrhenius activation energy)。Arrhenius定理适用于基元反应。对某些复合反应有时也能适用,此时式中的k称为总包反应的表观速率常数,E_a称为表观活化能。遵守Arrhenius定理的复合反应称为Arrhenius型反应,不遵守Arrhenius定理的复合反应称为反Arrhenius型反应。

9.2.6 反应独立共存原理

反应独立共存原理描述的是某一基元反应速率受同时存在的其他基元反应的影响。这是从已知各基元反应速率来推求总包反应速率的必须桥梁,十分重要而且被广泛应用,但常常被人们忽视。1898年Ostwood学派对此原理做了大量工作。严格地说,此原理只描述基元反应,它可表述为"某一基元反应的反应速率常数和服从的基本动力学规律,不因其他基元反应的存在与否而有所改变"。例如,

有一基元反应Ⅰ



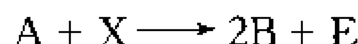
根据质量作用定理,反应的速率 r_{I} 可表示为

$$r_{\text{I}} = \left(-\frac{\mathrm{d}c_{\text{A}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{I}} = k_{\text{I}} c_{\text{A}} c_{\text{B}} \tag{9-44}$$

反应物 A 和 B 的消耗速率相等,可表示为

$$r_{\text{A}} = -\frac{\mathrm{d}c_{\text{A}}}{\mathrm{d}t} = r_{\text{B}} = -\frac{\mathrm{d}c_{\text{B}}}{\mathrm{d}t} = r_{\text{I}} = k_{\text{I}} c_{\text{A}} c_{\text{B}} \tag{9-45}$$

当在反应Ⅰ体系中加入 X,发生另一独立的基元反应Ⅱ,



根据反应独立共存原理,当有基元反应Ⅱ存在时,基元反应Ⅰ的 k_1 不发生改变,而且基元反应Ⅱ的速度常数 k_2 也不受基元反应Ⅰ的影响。则有

$$r_{\text{II}} = \left(-\frac{\mathrm{d}c_{\text{A}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{II}} = k_2 c_{\text{A}} c_{\text{X}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}c_{\text{B}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{II}} \tag{9-46}$$

但当基元反应Ⅰ和Ⅱ共存时,A 和 B 的消耗速率发生了变化。A 的消耗速率为

$$\begin{aligned} r_{\text{A}} &= -\frac{\mathrm{d}c_{\text{A}}}{\mathrm{d}t} = \left(-\frac{\mathrm{d}c_{\text{A}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{I}} + \left(-\frac{\mathrm{d}c_{\text{A}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{II}} = r_1 + r_2 \\ &= k_1 c_{\text{A}} c_{\text{B}} + k_2 c_{\text{A}} c_{\text{X}} \end{aligned} \tag{9-47}$$

B 的消耗速率为

$$\begin{aligned} r_{\text{B}} &= -\frac{\mathrm{d}c_{\text{B}}}{\mathrm{d}t} = (\text{B 的消耗速率}) - (\text{B 的生成速率}) \\ &= \left(-\frac{\mathrm{d}c_{\text{B}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{I}} - \left(\frac{\mathrm{d}c_{\text{B}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{II}} = r_1 - 2r_2 \\ &= k_1 c_{\text{A}} c_{\text{B}} - 2k_2 c_{\text{A}} c_{\text{X}} \end{aligned} \tag{9-48}$$

反应独立共存原理表明,一基元反应的速率常数及其指前因子、活化能不因其他组分或基元反应的存在与否有所改变。

9.2.7 微观可逆性原理

微观可逆性原理是指微观粒子体系具有时间反演的对称性,它是力学中的一个原理。在力学方程中把时间变量 t 用 $-t$ 代替,其力学方程不变,这称为力学方程的时间反演对称。时间反演对称意味着,对于每一个力学过程存在着一个完全逆转的过程,在逆过程中,体系经历正过程的所有状态,不过运动方向恰好相反。在化学动力学过程中,时间的反演对称性是指任一基元化学物理反应与其逆向的

基元化学物理反应具有相同的反应途径但方向相反。因此正向反应如是允许的，其逆向反应亦被允许，而与反应体系本质是否处于平衡态无关。基元反应是大量的基元化学物理反应的统计平均，微观可逆性原理可表述为："一个基元反应的逆反应，必然也是一个基元反应，而且正逆反应应通过同样的过渡态"。

9.3 反应速率的测量

为了测量单位体积的反应速率 r，必须测定反应物或产物的浓度随时间而变的函数关系。测量浓度的方法可分为化学方法和物理方法两大类。用化学方法测量浓度时，将已知起始浓度(相同的或不同的)的反应物置于几个反应容器中，这些反应容器全都浸在一定温度的恒温浴内。在一定时间间隔内，将反应容器从恒温浴内取出，并立即使反应停止(用速冷、取出催化剂、稀释反应混合物等方法)，然后迅速用化学方法分析反应混合物的组成。气体反应混合物一般用质谱仪或气相色谱仪分析。

物理方法比化学方法更为准确而且比较方便。测定反应体系的某一与浓度成线性关系的物理性质随时间而变的关系，可以使反应继续进行，不会因分析反应混合物而中断。对反应体系的总物质的量起变化的气相反应，可以测量气体压力 p 随反应进度的变化(如果发生支反应，则总压的变化并不真正代表待测反应的进度)。如果反应物质之一具有特征吸收谱带，则可以测定此谱带的强度。如果有旋光性物质参与反应，则可以测定旋光度。1850 年 Wilhelmy 曾用旋光仪作蔗糖水解反应的动力学实验，因为三种糖都是旋光性物质，但具有不同的旋光度。电解质溶液中的离子反应可以测定电导率。

研究化学反应动力学的方法可分为静态法和动态法两大类。静态法是将反应物混合后封闭在反应容器中。动态法是将反应物连续不断地进入反应容器(保持恒温)中，产物同时不断地从反应容器中流出。反应经过一段时间后达到稳态，出口浓度不随时间而变。测定几个不同进口浓度和流速的出口浓度，就可以求出速率方程和速率常数。上述动态法只能应用于半衰期(half-life)(反应物的浓度降低一半所需的时间称为半衰期)至少是几秒的所谓慢速反应。许多重要化学反应的半衰期在 $1\sim10^{-11}$s 之间，称为快速反应(fast reaction)。例如，反应物之一是自由基的气相反应，以及水溶液中的离子反应等均属于快速反应之列。此外，许多生化反应也是快速反应，酶与小分子底物之间的络合物形成反应的速率常数是$10^6\sim10^9\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$。

研究快速反应动力学的动态法之一是快速流动法(rapid-flow method)。图 9-2表示液相连续流动反应体系。借助于弹簧活塞将反应物 A 和 B 快速推进到

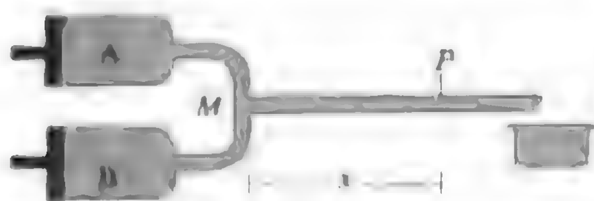


图 9-2　快速混合的连续流动体系

特制的混合室 M,在 $\frac{1}{2}$ ~ 1ms 内发生混合。反应混合物在反应中流经狭长观察管。在沿观察管的某一点 P,用物理方法(例如测量光吸收)测定某一反应物质的浓度。令反应混合物流经观察管的速度为 v,混合室 M 与 P 点的距离为 x,则在 P 点处反应经历的时间 $t = \frac{x}{v}$。如果 $v = 1\,000 \mathrm{cm \cdot s^{-1}}$, $x = 10\mathrm{cm}$,则 $t = 10\mathrm{ms}$。反应体系达稳态后,P 点处的浓度保持不变。改变 x 和 v,就可求出不同时间的反应物浓度。

连续流动法(continuous flow method)的改进是停流法(stopped-flow method),如图 9-3 所示。反应物在 M 混合后,快速流经观察管进入接受注射器,推进柱塞,使挡板起停流作用。柱塞同时也击中电键,启动示波器扫描。利用光电池观察 P 点的光吸收与时间的函数关系。由于快速混合和流动,M 和 P 之间的距离较短,所以被观察的反应基本上处于起始阶段。停流法实际上是快速混合的静态法,而不是流动法。连续流动法和停流法可应用于半衰期在 $10 \sim 10^{-3}\mathrm{s}$ 的反应。

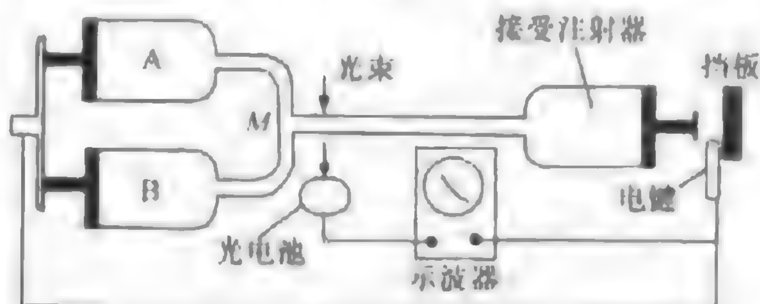


图 9-3　停流体系

快速反应中的反应物的混合是一个重要问题,这可以用弛豫法(relaxation method)得到解决。弛豫法主要是在 1950 年以后由 Eigen 等人发展起来的,它对已处于反应平衡的体系突然改变决定平衡位置的变数之一,然后跟踪反应体系趋于新的平衡位置,从而求出速率常数(详细计算方法见 9.7)。弛豫法主要用于液相反应,"弛豫"一词的科学含义是反应平衡体系遭受干扰后,平衡被破坏,再恢复新的平衡位置的过程。测量反应体系的某些能快速和自动记录的物理性质,如光的吸收或电导,就能观测恢复平衡的速率。与反应的弛豫时间(描述扰动后恢复平衡的表观一级速率常数的倒数称为弛豫时间)相比,产生扰动的时间必须要更短。

最常见的弛豫法是温度跃变法(temperature-jump method)。此法是将高压电容器通过反应混合物突然放电,使混合物的温度在大约 $1\mu\mathrm{s}(=10^{-6}\mathrm{s})$ 内从 T_1 升至 T_2,$(T_2 - T_1)$ 大约为 3 ~ 10℃。使反应混合物在 $1\mu\mathrm{s}$ 内突然升高的另一种方法

是脉冲微波辐射。此法的优点是可以用于非导电溶液，但其缺点是温度升高少，大约只有1℃左右。还有其他弛豫法，例如压力跃变法、电场跃变法和超声波法等。弛豫法只应用于能快速达到平衡的反应，在反应平衡时所有参与反应的物质均有可检测的数量。快速流动法和弛豫法已被应用于下列反应速率的测量：质子转移(酸-碱)反应、电子转移(氧化还原)反应、络离子形成反应、离子对形成反应和酶催化反应等。

Eigen的弛豫法对反应体系的干扰比较小，反应体系受到干扰后不产生新的化学物质。闪光光解法(flash-photolysis)、脉冲射解法(pulse-radiolysis)和激波管法(shock-tube method)对反应体系的干扰较大，可以产生新的(一个或几个)反应物质。闪光光解法是在1950年以后由Norrish和Porter发展的，可以用于气相和液相反应。在闪光光解时，反应体系受到一个持续时间极短(约10^{-6}s)的高强度可见和紫外光的闪光照射。反应物分子吸收光子后或者解离成自由基，或者激发成高能态。通过照相方法或光电方法记录中间化合物的吸收光谱。闪光光解的初期工作主要是利用气体放电管产生的最初激发脉冲来进行的，后来选择了激光器作为这些实验的光源。激光光束具有高度方向性和单色性，所以光化学反应具有高度选择性。利用特殊激光技术，可以产生持续时间只有1ps(10^{-12}s)的激光脉冲。皮秒光谱仪(picosecond spectroscopy)已被应用于光合作用和接受视觉信号的机理研究。关于研究快速反应的实验技术可参阅有关专著，这方面的内容不在本书中介绍。

9.4 具有简单级数的反应

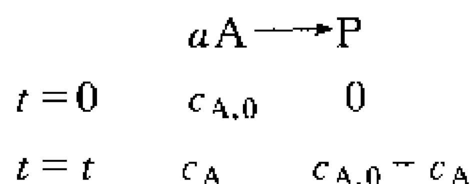
本节讨论的是具有简单级数的反应，介绍它的速率方程、动力学方程、半衰期等特征。应强调指出，简单级数的反应并不是指简单反应，它是指总包反应级数是简单的整数或分数，它可能是简单反应，也可能是复合反应。在本节讨论中，我们假定：(1)反应是在恒温条件下进行的，温度一定，速率常数k也一定；(2)反应体系的体积固定不变；(3)反应是不可逆的，即没有逆反应发生，这相当于平衡常数很大的反应。

9.4.1 一级反应

反应速率与反应物浓度的一次方成正比的反应称为一级反应。例如热分解反应、异构化反应、放射性元素蜕变反应等属于一级反应。

9.4.1.1 速率方程

设有某一级反应



$$aA \longrightarrow P$$

$t=0$　　$c_{A,0}$　　0

$t=t$　　c_A　　$c_{A,0}-c_A$

反应的速率方程

$$r=-\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt}=kc_A \tag{9-49}$$

A 的消耗速率方程

$$r_A=-\frac{dc_A}{dt}=k_Ac_A \tag{9-50}$$

式中 $k_A=ak$,它是 A 的消耗速率常数。式中 k 或 k_A 的单位是(时间)$^{-1}$,这是一级反应的第一个特征。

9.4.1.2 动力学方程

将式(9-50)积分得

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A}\frac{dc_A}{c_A}=-\int_0^t k_A dt$$

$$\ln\frac{c_A}{c_{A,0}}=-k_At \quad 或 \quad c_A=c_{A,0}\exp(-k_At) \tag{9-51}$$

对于一级反应,反应物 A 的浓度以指数随时间而降低(图 9-4)。以 $\ln c_A$ 对 t 作图,得一直线(图 9-5),直线的斜率为 $-k_A$,这是一级反应的第二个特征。

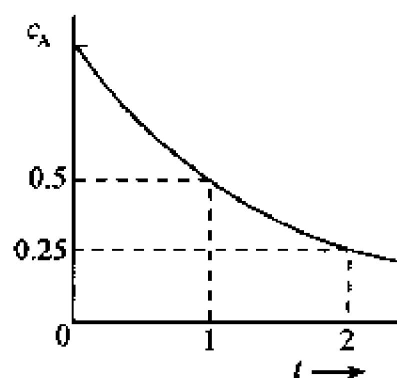


图 9-4　一级反应的浓度-时间曲线

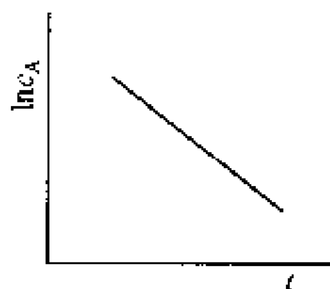


图 9-5　一级反应的直线关系

9.4.1.3 半衰期

若设反应物 A 的转化率为 x_A,则 x_A 的定义为

$$x_A=\frac{c_{A,0}-c_A}{c_{A,0}} \tag{9-52}$$

或
$$c_A = c_{A,0}(1 - x_A) \tag{9-53}$$
将式(9-53)代入式(9-51),得
$$t = \frac{1}{k_A}\ln\frac{1}{1 - x_A} \tag{9-54}$$
所以,对于一级反应,达到一定转化率 x_A 所需要的时间,与起始浓度 $c_{A,0}$ 无关。转化率 x_A 达到1/2(即反应物浓度降至起始浓度的一半)所需的时间称为半衰期,以 $t_{1/2}$ 表示。将 $x_A = \frac{1}{2}$ 代入式(9-54),则得
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} = \frac{0.693}{k_A} \tag{9-55}$$
所以,半衰期与起始浓度 $c_{A,0}$ 无关,这是一级反应的第三个特征。

根据式(9-54),$x_A = \frac{3}{4}$ 与 $x_A = \frac{1}{2}$ 的时间之比为 $t_{3/4}:t_{1/2} = 2:1$。这是一级反应的第四个特征。上述每一个特征都可以用来鉴别某反应是否为一级反应。

例9-1 ^{14}C 放射性蜕变的 $t_{1/2} = 5\,730$ 年,今在一木乃伊中测得 ^{14}C 占C的含量为72%。试问该木乃伊距今有多少年?

解 放射性蜕变为一级反应
$$k_A = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 1.21 \times 10^{-4}a^{-1}, (1 - x_A) = 0.72$$
代入式(9-54)得 $t = 2\,715a$,则该木乃伊距今有2 715年。

例9-2 设有一级反应 $2A \longrightarrow 2B + C$,在325s后完成35%。(1) 求算此反应的 k 和 k_A;(2) 求算此反应完成90%所需要的时间;(3) 求此反应 $t_{1/2}$。

解 (1) 将 $x_A = 35\%$ 代入式(9-54),得
$$k_A = \frac{1}{t}\ln\frac{1}{1 - x_A} = \frac{1}{325s}\ln\frac{1}{1 - 0.35} = 1.33 \times 10^{-3}s^{-1}$$
$$k = \frac{1}{a}k_A = \frac{1}{2} \times 1.33 \times 10^{-3}s^{-1} = 0.665 \times 10^{-3}s^{-1}$$
(2) 将 $x_A = 90\%$ 代入式(9-54),得
$$t = \frac{1}{k_A}\ln\frac{1}{1 - x_A} = \frac{1}{1.33 \times 10^{-3}s^{-1}}\ln\frac{1}{1 - 0.90} = 1\,731.3s$$
(3) $$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_A} = \frac{0.693}{1.33 \times 10^{-3}s^{-1}} = 521.1s$$

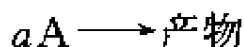
9.4.2 二级反应

反应速率与反应物浓度的二次方成正比者,称为二级反应。二级反应最为常见,例如碘化氢、甲醛的热分解,氢与碘蒸气的化合,乙烯、丙烯、异丁烯的二聚反

应,乙酸乙酯的皂化反应等。

9.4.2.1 只有一种反应物的二级反应

设有某二级反应



$$aA \longrightarrow 产物$$

反应的速率方程

$$r = -\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = kc_A^2 \tag{9-56}$$

A 的消耗速率方程

$$r_A = -\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = k_A c_A^2 \tag{9-57}$$

从上两式可看出 k 及 k_A 的单位是浓度$^{-1}$·时间$^{-1}$,这是二级反应的第一个特征。

将式(9-57)积分得

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A}\frac{\mathrm{d}c_A}{c_A^2} = \int_0^t k_A \mathrm{d}t$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k_A t \tag{9-58}$$

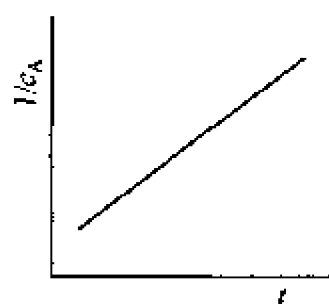


图 9-6 二级反应的直线关系

这就是二级反应的动力学方程(即速率方程的积分形式)。以 $\frac{1}{c_A}$ 对 t 作图(图9-6)得一直线,直线斜率就是 k_A,这是二级反应的第二个特征。将式(9-53)代入式(9-58),得

$$t = \frac{1}{k_A c_{A,0}} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} \tag{9-59}$$

利用此式可求得反应达到一定的转化率 x_A 所需要的时间。

将 $x_A = \frac{1}{2}$ 代入式(9-59),得

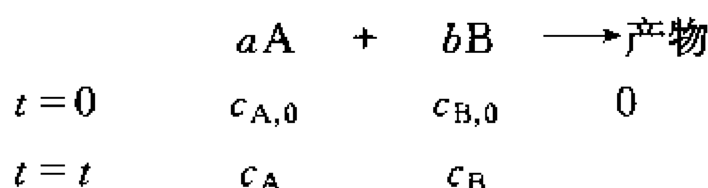
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_{A,0}} \tag{9-60}$$

半衰期与起始浓度成反比,这是二级反应的第三个特征。当 $x_A = \frac{3}{4}$ 时,代入式(9-59),得

$$t_{3/4} = \frac{3}{k_A c_{A,0}}$$

所以对二级反应有 $t_{3/4} : t_{1/2} = 3:1$。

9.4.2.2　有两种反应物的二级反应



	aA	+	bB	⟶ 产物
$t=0$	$c_{A,0}$		$c_{B,0}$	0
$t=t$	c_A		c_B	

若 A 和 B 的起始浓度与化学计量数成比例，即有

$$\frac{c_{A,0}}{c_{B,0}}=\frac{a}{b}$$

由于 A 与 B 必然以 a/b 的比例发生反应，所以每一时刻体系中 A 与 B 的浓度比保持不变，即有

$$\frac{c_A}{c_B}=\frac{a}{b}\quad 或\quad c_B=\frac{b}{a}c_A$$

则速率方程为

$$r=-\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=kc_Ac_B$$

$$r_A=-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=(ak)c_Ac_B=k_Ac_A\left(\frac{b}{a}c_A\right)$$

$$=\left(\frac{b}{a}k_A\right)c_A^2=k'_Ac_A^2 \tag{9-61}$$

这就得到与一种反应物的二级反应完全相同的消耗速率方程。要注意的是

$$k'_A=\frac{b}{a}k_A=bk$$

以同样方法可得到动力学方程和半衰期表达式

$$\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A,0}}=k'_At \tag{9-62}$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{k'_Ac_{A,0}}=\frac{1}{bkc_{A,0}}=\frac{1}{akc_{B,0}} \tag{9-63}$$

若 $\frac{c_{A,0}}{c_{B,0}}\neq\frac{a}{b}$，且 $c_{A,0}\neq c_{B,0}$，则速率方程

$$r=-\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=kc_Ac_B \tag{9-64}$$

$$r_A=-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=akc_Ac_B=k_Ac_Ac_B \tag{9-65}$$

为找出 c_A 与 c_B 之间的关系，我们设在 t 时刻，已反应掉 A 的浓度为 x，$x=c_{A,0}-c_A$，则有

已反应掉B的浓度为$\left(\frac{b}{a}\right)x$

体系中剩余A的浓度为 $c_A = c_{A,0} - x$

体系中剩余B的浓度为

$$c_B = c_{B,0} - \left(\frac{b}{a}\right)x = c_{B,0} - \left(\frac{b}{a}\right)c_{A,0} + \left(\frac{b}{a}\right)c_A \tag{9-66}$$

将式(9-66)代入式(9-65),得

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A\left(c_{B,0} - \frac{b}{a}c_{A,0} + \frac{b}{a}c_A\right) \tag{9-67}$$

将式(9-67)进行积分得

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A\left(c_{B,0} - \frac{b}{a}c_{A,0} + \frac{b}{a}c_A\right)} = -\int_0^t k_A dt \tag{9-68}$$

查积分表有

$$\int \frac{1}{x(p+sx)}dx = -\frac{s}{p}\ln\frac{p+sx}{x}$$

令 $c_A = x, c_{B,0} - \frac{b}{a}c_{A,0} = p, \frac{b}{a} = s$,则式(9-68)积分得

$$\frac{b/a}{c_{B,0} - \frac{b}{a}c_{A,0}}\ln\frac{c_B/c_{B,0}}{c_A/c_{A,0}} = k_A t = akt \tag{9-69}$$

或

$$\frac{b/a}{c_{B,0} - \frac{b}{a}c_{A,0}}\ln\frac{c_{A,0}\left(c_{B,0} - \frac{b}{a}x\right)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x)} = k_A t = akt \tag{9-70}$$

上式左方对 t 作图,得一直线,直线斜率为 k_A,这是此类二级反应的特征之一。若在不同时刻 $t_1, t_2, \cdots$分别测得的 x 值为$x_1, x_2, \cdots$,则有

$$k_A = \frac{b/a}{t_1\left(c_{B,0} - \frac{b}{a}c_{A,0}\right)}\ln\frac{c_{A,0}\left(c_{B,0} - \frac{b}{a}x_1\right)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x_1)}$$

$$= \frac{b/a}{t_2\left(c_{B,0} - \frac{b}{a}c_{A,0}\right)}\ln\frac{c_{A,0}\left(c_{B,0} - \frac{b}{a}x_2\right)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x_2)} = \cdots \tag{9-71}$$

这是特征之二。

由于 $c_{A,0} \neq c_{B,0}$,所以A和B的半衰期并不相同,这是特征之三。可以定义相

对于A或B的半衰期。当 $x=\frac{1}{2}c_{A,0}$时

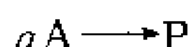
$$t_{1/2}(A)=\frac{b/a}{k_A\left(c_{B,0}-\frac{b}{a}c_{A,0}\right)}\ln\frac{2c_{B,0}-\frac{b}{a}c_{A,0}}{c_{B,0}} \qquad (9-72)$$

9.4.3 零级反应

反应速率与物质浓度无关的反应称为零级反应。反应的总级数为零的反应并不多，已知的零级反应中最多的是在表面上发生的复相催化反应。例如，氧化亚氮在铂丝上的分解反应；高压下氨在钨丝上的分解反应。对于某一个参加反应的物种而言，级数是零的反应却是很常见的。

9.4.3.1 速率方程

设某一零级反应



$$aA \longrightarrow P$$

速率方程为

$$r=-\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt}=kc_A^0=k \qquad (9-73)$$

$$r_A=-\frac{dc_A}{dt}=k_Ac_A^0=k_A \qquad (9-74)$$

零级反应的速率就等于其速率常数，这是零级反应的特征之一。

9.4.3.2 动力学方程

积分式(9-79)，得

$$c_A-c_{A,0}=-k_At \qquad (9-75)$$

以 c_A 对 t 作图呈直线，直线斜率为$(-k_A)$，这是零级反应的特征之二。当 $c_A=0$ 时，$t=\frac{c_{A,0}}{k_A}$，这说明只有对零级反应，反应完全所需的时间才是有限的，这是零级反应的特征之三。

9.4.3.3 半衰期

当 $c_A=\frac{c_{A,0}}{2}$时，

$$t_{1/2}=\frac{c_{A,0}}{2k_A} \qquad (9-76)$$

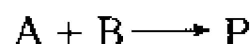
半衰期与反应物的起始浓度呈正比，这是零级反应的第四个特征。

9.4.4 假(准)级数反应

对于具有下列速率方程的反应

$$r = kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}$$

我们可以选择 A 和 B 的起始浓度,从而使实验上测得的反应级数降低。以下列二级反应为例



$$r_B = -\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A c_B \tag{9-77}$$

选择 $c_{A,0} \gg c_{B,0}$(至少大于 20 倍以上),这样在反应进程中,A 的消耗相对于它的起始浓度可忽略不计,即可认为 $c_A \approx c_{A,0}$。式(9-77)可写成

$$-\frac{dc_B}{dt} = (k_B c_{A,0})c_B = k'_B c_B \tag{9-78}$$

这样,从原来的二级反应降为一级反应,此一级反应称为假一级反应。它具有一级反应的所有特征。但假一级反应速率常数 k'_B 的单位有所不同。从 k'_B 与 $c_{A,0}$ 的函数关系可求得 k_B。动力学研究中常用此方法使问题大大简化,也是推导反应机理常用的手段之一。蔗糖水解,由于水大大过量,它就是一个典型的假一级反应。

9.4.5 n 级反应

9.4.5.1 速率方程

仅讨论速率方程为下列形式的 n 级反应

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n \tag{9-79}$$

式中 n 可以是 0,1,2,3,…,整数,也可为非整数。在下列几种情况下,其速率方程具有上述通式:

(1) 只有一种反应物的反应,即 A ⟶ 产物。

(2) 除一种组分(例如 A)外,其余组分(例如 B 和 C)保持大量过量,因为保持过剩的组分在反应中浓度几乎保持不变,可视为常数。则有

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma} = (k_A c_B^{\beta} c_C^{\gamma}) c_A^{\alpha} = k'_A c_A^{\alpha} \tag{9-80}$$

式中 α 为 A 的分级数。

(3) 各组分的起始浓度比例于化学反应计量数,即

$$\frac{c_{A,0}}{a} = \frac{c_{B,0}}{b} = \cdots$$

则反应的任一瞬间必定有

$$\frac{c_A}{a} = \frac{c_B}{a} = \cdots$$

那么速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} \cdots = k_A c_A^{\alpha} \left(\frac{b}{a} c_A\right)^{\beta} \cdots$$

$$= k_A \left(\frac{b}{a}\right)^{\beta} \cdots c_A^{\alpha+\beta+\cdots} = k'_A c_A^{\alpha+\beta+\cdots} = k'_A c_A^{n}$$

式中 n 是反应的总级数。

9.4.5.2　动力学方程

对通式(9－79)进行积分，当 $n=1$，则得一级反应速率方程的积分式(9－51)；若 $n\neq1$，则积分得

$$t = \int_0^t dt = \int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{k_A c_A^n} = \frac{1}{(n-1)k_A}\left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}}\right) \tag{9-81}$$

或

$$\frac{1}{(n-1)}\left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}}\right) = k_A t \tag{9-82}$$

以式(9－82)左方对 t 作图，得到直线，斜率为 k_A。

9.4.5.3　分数寿期

反应物 A 消耗了某一分数 θ 所需要的时间称为分数寿期 t_θ。在 $t=t_\theta$ 时，$c_A=(1-\theta)c_{A,0}$。当 $n=1$ 时，从式(9－51)得到

$$t_\theta = \frac{1}{k_A}\ln\frac{1}{1-\theta} \tag{9-83}$$

当 $\theta=\frac{1}{2}$时，$t_{1/2}=\frac{\ln2}{k_A}$

当 $\theta=\frac{3}{4}$时，$t_{3/4}=\frac{\ln4}{k_A}$，得到 $t_{3/4}:t_{1/2}=2:1$

当 $n\neq1$ 时，从式(9－82)得到

$$t_\theta = \frac{1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}\left[\frac{1}{(1-\theta)^{n-1}} - 1\right] \tag{9-84}$$

当 $\theta=\frac{1}{2}$时，

$$t_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}(2^{n-1}-1) \tag{9-85}$$

在 $n=2$ 时，　　$t_{1/2}=\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}$　　$t_{3/4}=\dfrac{3}{k_A c_{A,0}}$

则有　　$t_{3/4}:t_{1/2}=3:1$

为了对以上的讨论作个小结，现将式(9－79)应用于0,1,2,3,n 级反应的结果列于表9－1。

表9－1　符合通式 $-\dfrac{dc_A}{dt}=k_A c_A^n$ 的各级反应及其特征

级数	速率方程		特征		
	微分式	积分式	$t_{\frac{1}{2}}$	直线关系	k_A 的单位
0	$-\dfrac{dc_A}{dt}=k_A$	$k_A t=-(c_A-c_{A,0})$	$\dfrac{c_{A,0}}{2k_A}$	c_A-t	(浓度)(时间)$^{-1}$
1	$-\dfrac{dc_A}{dt}=k_A c_A$	$k_A t=\ln c_{A,0}-\ln c_A$	$\dfrac{\ln 2}{k_A}$	$\ln c_A$-t	(时间)$^{-1}$
2	$-\dfrac{dc_A}{dt}=k_A c_A^2$	$k_A t=\dfrac{1}{c_A}-\dfrac{1}{c_{A,0}}$	$\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}$	$\dfrac{1}{c_A}$-t	(浓度)$^{-1}$(时间)$^{-1}$
3	$-\dfrac{dc_A}{dt}=k_A c_A^3$	$k_A t=\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{1}{c_A^2}-\dfrac{1}{c_{A,0}^2}\right)$	$\dfrac{3}{2k_A c_{A,0}^2}$	$\dfrac{1}{c_A^2}$-t	(浓度)$^{-2}$(时间)$^{-1}$
n	$-\dfrac{dc_A}{dt}=k_A c_A^n$	$k_A t=\dfrac{1}{(n-1)}\left(\dfrac{1}{c_A^{n-1}}-\dfrac{1}{c_{A,0}^{n-1}}\right)$	$\dfrac{2^{n-1}-1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}$	$\dfrac{1}{c_A^{n-1}}$-t	(浓度)$^{1-n}$(时间)$^{-1}$

9.5　速率方程的确定

以上主要讨论了速率方程及有关计算。本节讨论如何从动力学实验数据($c\sim t$数据)确定某一反应的速率方程。我们只讨论具有下列形式速率方程的情况

$$r=kc_A^n \quad 或 \quad r=kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}c_C^{\gamma}\cdots c_L^{\lambda}$$

在这种方程中，动力学参数只有速率常数 k 和反应级数 n，所谓确定速率方程就是确定这两个参数。但是，k 和 n 对速率方程的积分形式的影响不同，积分式只决定于 n 而与 k 无关，如表9－1所示。n 不同，速率方程积分式(又称动力学方程)大不相同，k 只不过是式中的一个常数。所以关键是确定反应级数 $n,\alpha、\beta、\gamma、\cdots、\lambda$ 的数值。求级数的方法有多种，下面只介绍几种常用的方法。

9.5.1　积分法

积分法又称尝试法，若速率方程为 $r=kc_A^n$，将各组 c-t 实验数据代入不同级数的积分式中，看用那个级数的方程算出的 k 相同。若将各组数据代入 α 级反应的

积分式中算出的 k 都相同，则该反应就是 α 级。

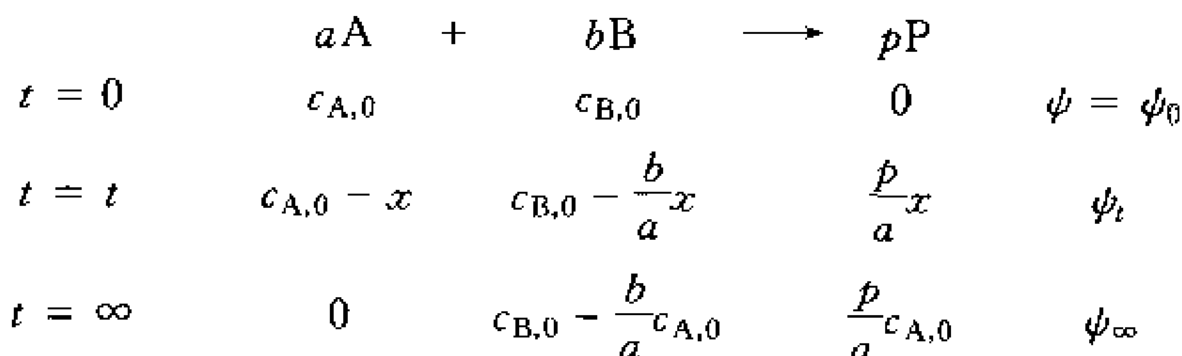
也可用作图尝试法：将 c-t 数据化为 $\ln c_A$ 对 t 作图，如果得到很好的直线，则此反应为一级反应。否则，若以 $1/c_A^{n-1}$ 对 t 作图得一直线（n 可以为 1 以外的任意实数），则为 n 级反应。如果反应不只与一种反应物有关，而且起始浓度与化学反应计量数不成比例，则应先求出该级数的积分式，然后以积分式中一定的函数对 t 作图，看是否为直线，以判断反应的级数。

若按上述反应计算出的 k 值都不是常数，或者作图时得不到直线，则该反应就不是具有简单级数的反应，它可能是一个复杂的反应。尝试法的优点是选准级数则直线关系较好，而且直接可求出 k 值。这是常用的方法之一。缺点是若试不准则需要多次尝试，方法繁杂，而且如果实验的浓度范围不够大时，不同级数往往难以区分。积分法一般对反应级数是简单的整数时，结果较好。当级数是分数或小数时，很难尝试成功，最好还是微分法或其他方法。

在积分法中，动力学测量的时间要足够长，通常应在 4 个半衰期以上，c-t 数据至少在 8 组数据以上，否则确定的反应级数不可靠。

在用实验 c-t 数据确定反应级数时，往往从实验上测得的不是直接的浓度数值，而是与浓度有关的物理量，例如压力 p、体积 V、吸光度 A、电导 Λ 等物理量。现在先讨论浓度与这些物理量的关系，然后将浓度 c 对 t 的动力学方程变为这些物理量对时间 t 的函数关系，再用尝试法确定反应级数。

设有一反应，化学反应方程式为 $a\text{A}+b\text{B}=p\text{P}$，如果该反应平衡常数很大，反应实际可以进行到底，则在时间很长时，反应物 A 可以认为已消耗殆尽。现用物理化学方法测得体系在 0、t 和 ∞ 时刻的某物理量 ψ 的值为 ψ_0、ψ_t 和 ψ_∞，则该反应体系在不同时刻的物理量与反应物和产物的浓度的关系可表示如下



	$a\text{A}$	$+\ b\text{B}$	$\longrightarrow\ p\text{P}$	
$t=0$	$c_{A,0}$	$c_{B,0}$	0	$\psi=\psi_0$
$t=t$	$c_{A,0}-x$	$c_{B,0}-\frac{b}{a}x$	$\frac{p}{a}x$	ψ_t
$t=\infty$	0	$c_{B,0}-\frac{b}{a}c_{A,0}$	$\frac{p}{a}c_{A,0}$	ψ_∞

在任一时刻，物理量 ψ 的值可看作是反应体系中各种物质对该物理量的贡献之和。

$$\psi=\psi_M+\psi_A+\psi_B+\psi_P \tag{9-86}$$

式中 ψ_M 表示反应介质等对物理量 ψ 的贡献。

如果各物种对 ψ 的贡献分别与它们的浓度成正比，即

$$\psi_A=\lambda_A c_A \quad \psi_B=\lambda_B c_B \quad \psi_P=\lambda_P c_P \tag{9-87}$$

式中 λ_i 是比例常数。将式(9-87)代入式(9-86)得

$$t=0:\ \psi_0=\psi_M+\lambda_A c_{A,0}+\lambda_B c_{B,0} \tag{9-88}$$

$$t=t:\psi_t=\psi_M+\lambda_A(c_{A,0}-x)+\lambda_B\left(c_{B,0}-\frac{b}{a}x\right)+\lambda_p\frac{p}{a}x \tag{9-89}$$

$$t=\infty:\psi_\infty=\psi_M+\lambda_B\left(c_{B,0}-\frac{b}{a}c_{A,0}\right)+\lambda_p\frac{p}{a}c_{A,0} \tag{9-90}$$

由式(9-90)减去式(9-88),可得

$$\psi_\infty-\psi_0=\left(\lambda_p\frac{p}{a}-\lambda_B\frac{b}{a}-\lambda_A\right)c_{A,0}=\lambda c_{A,0} \tag{9-91}$$

由式(9-89)减去式(9-88),可得

$$\psi_t-\psi_0=\left(\lambda_p\frac{p}{a}-\lambda_B\frac{b}{a}-\lambda_A\right)x=\lambda x \tag{9-92}$$

式中

$$\lambda=\lambda_p\frac{p}{a}-\lambda_B\frac{b}{a}-\lambda_A$$

因此

$$\frac{x}{c_{A,0}-x}=\frac{x}{c_A}=\frac{\psi_t-\psi_0}{\psi_\infty-\psi_t} \tag{9-93}$$

$$\frac{c_{A,0}}{c_{A,0}-x}=\frac{c_{A,0}}{c_A}=\frac{\psi_\infty-\psi_0}{\psi_\infty-\psi_t} \tag{9-94}$$

式(9-93)和式(9-94)不仅适用于与浓度有正比关系的物理量,也适用于与浓度有线性关系的物理量。将式(9-94)代入一级动力学方程(9-51),可得

$$\ln\frac{\psi_\infty-\psi_0}{\psi_\infty-\psi_t}=k_At=|\nu_A|kt \tag{9-95}$$

或

$$\ln(\psi_\infty-\psi_t)=-k_At+\ln(\psi_\infty-\psi_0) \tag{9-96}$$

用实验测得的 ψ_t-t 数据,当 $\psi_\infty>\psi_t$ 时,以 $\ln(\psi_\infty-\psi_t)$ 对 t 作图;当 $\psi_t>\psi_\infty$时,以 $\ln(\psi_t-\psi_\infty)$ 对 t 作图。若得一直线,则说明反应为一级反应,从直线斜率即可求得速率常数 k_A。

对于 n 级反应($n\neq1$),将动力学方程(9-82)两边乘以 $c_{A,0}^{n-1}$,整理后得

$$\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right)^{n-1}=(n-1)k_Ac_{A,0}^{n-1}t+1$$

将式(9-99)代入得

$$\left(\frac{\psi_\infty-\psi_0}{\psi_\infty-\psi_t}\right)^{n-1}=(n-1)k_Ac_{A,0}^{n-1}t+1 \tag{9-97}$$

或

$$\frac{1}{(\psi_\infty-\psi_t)^{n-1}}=(n-1)k_A\left(\frac{c_{A,0}}{\psi_\infty-\psi_0}\right)^{n-1}t+\frac{1}{(\psi_\infty-\psi_0)^{n-1}}\quad(9-98)$$

以 $1/(\psi_\infty-\psi_t)^{n-1}$对 t 作图，选取合适的 n 使其为一直线，则此 n 值即为反应级数，从其斜率可求得 k 值。

9.5.2 微分法

若速率方程为 $r_A=-\frac{dc_A}{dt}=k_Ac_A^n$，取对数后得

$$\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)=\ln k_A+n\ln c_A\quad(9-99)$$

利用 c-t 数据，作出 c_A-t 曲线，在不同 c_A 处作切线求出斜率 dc_A/dt，然后以 $\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)$对$\ln c_A$ 作图，得一直线，其斜率就是 A 组分的反应级数 n，从截矩可求得 k_A。或者将一系列的$\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)_i$和$c_{A,i}$代入式(9-99)。例如

$$\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)_1=\ln k_A+n\ln c_{A,1}$$

$$\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)_2=\ln k_A+n\ln c_{A,2}$$

将两式相减得

$$n=\frac{\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)_1-\ln\left(-\frac{dc'_A}{dt}\right)_2}{\ln c_{A,1}-\ln c_{A,2}}$$

求出若干个 n，然后取其平均值。

有时反应的产物对反应速率有影响，为了排除产物的干扰，常采用起始浓度法。即取若干个不同的 $c_{A,0}$，测出各自的 c_A-t 曲线，在每条曲线的起始浓度 $c_{A,0}$ 处，求出相应的斜率$\frac{dc_{A,0}}{dt}$。

再根据

$$\ln\left(-\frac{dc_{A,0}}{dt}\right)=\ln k_A+n\ln c_{A,0}$$

以 $\ln\left(-\frac{dc_{A,0}}{dt}\right)$对 $\ln c_{A,0}$作图，直线斜率即为组分 A 的级数，从截矩求出 k_A。对于逆向也能进行的反应，起始浓度法显然更为可靠。

9.5.3 半衰期法

根据半衰期 $t_{1/2}$与起始浓度的关系,可确定速率方程 $r_A = k_A c_A^n$ 的级数 n 值。当 $n=1$ 时,半衰期 $t_{1/2}$与起始浓度 $c_{A,0}$无关。
当 $n\neq1$ 时,将式(9-85)可表示为

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1}-1)}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}} = \frac{B}{c_{A,0}^{n-1}} \tag{9-100}$$

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{c'_{A,0}}{c_{A,0}}\right)^{n-1}$$

或

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\ln\left(\frac{c'_{A,0}}{c_{A,0}}\right)} \tag{9-101}$$

由两组数据就可求出 n。若数据较多,也可用作图法。将式(9-100)取对数得

$$\ln t_{1/2} = \ln B + (1-n)\ln c_{A,0} \tag{9-102}$$

以 $\ln t_{1/2}$对 $\ln c_{A,0}$作图,从直线斜率求得 n,从截矩求得 k_A。实际上,只要有 c_A-t 实验数据,从 c_A-t 曲线上,取一系列不同 $c_{A,0}$,依次读出相应的一系列 $t_{1/2}$,如图 9-7所示,再以 $\ln t_{1/2}$对 $\ln c_{A,0}$作图,如图 9-8 所示,从斜率求得 n。

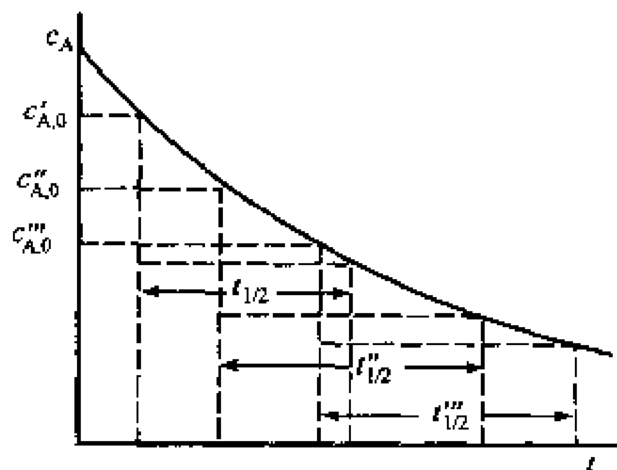


图 9-7　由 c-t 曲线求半衰期

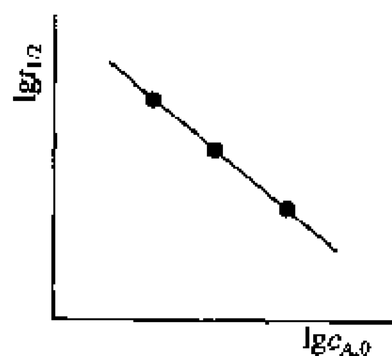


图 9-8　由半衰期求级数

此方法也适用于分数寿期,从式(9-84)可得到

$$n = 1 + \frac{\ln(t_\theta/t'_\theta)}{\ln(c'_{A,0}/c_{A,0})} \tag{9-103}$$

9.5.4　孤立法

当速率方程为 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \cdots$ 时，在实验中，使 $c_{A,0} \ll c_{B,0}$，$c_{A,0} \ll c_{C,0} \cdots$ 在反应进程中，除 c_A 以外，其他反应物的浓度基本上不随时间变化，则速率方程可表示为

$$r = (kc_{B,0}^\beta c_{C,0}^\gamma \cdots)c_A^\alpha = k'c_A^\alpha \tag{9-104}$$

用前面介绍的方法求得组分 A 的级数 α 及表观速率常数 k'。同理在 $c_{B,0} \ll c_{A,0}$，$c_{B,0} \ll c_{C,0}$ 的实验条件下求得组分 B 的级数 β 值，余此类推。求 β 的另一种方法是，使 $c_{B,0}$ 小于其他所有反应物的起始浓度，并保持其他反应起始浓度为定值，只改变 $c_{B,0}$ 至 $c'_{B,0}$。根据式(9－104)，有

$$\frac{k'}{k''} = \left(\frac{c_{B,0}}{c'_{B,0}}\right)^\beta$$

这样，β 值可由 k' 和 k'' 求得。这是"孤立"的意思，是指其他物质浓度不变，专门研究一种物质浓度变化的影响。此法需配合前面介绍的各种方法一起使用。

例 9－3　设有反应 A＋2B ⟶ P，A 保持大大过量，测出 B 的浓度随时间的变化如下表：

实验序号	t/min	$c_B/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	
		(Ⅰ) $c_{A,0}=0.500$	(Ⅱ) $c_{A,0}=0.25$
0	0	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}
1	4	0.75×10^{-3}	0.87×10^{-3}
2	8	0.56×10^{-3}	0.75×10^{-3}
3	12	0.42×10^{-3}	0.65×10^{-3}
4	16	0.32×10^{-3}	0.56×10^{-3}

试求反应级数。

解　设 $r = kc_A^\alpha c_B^\beta$　因 $c_A \approx c_{A,0}$，所以有

$$r = (kc_{A,0}^\alpha)c_B^\beta = k'c_B^\beta$$

(1) 先确定 B 的级数

(a) 积分法：利用第(Ⅰ)组数计算结果见下表：

t	设 $\beta=1$ $k'_t = \frac{1}{t_t}\ln\frac{c_{B,0}}{c_{B,t}}$	设 $\beta=2$ $k'_t = \frac{1}{t_t}\left(\frac{1}{c_{B,t}} - \frac{1}{c_{B,0}}\right)$
1	$k'_1 = 0.071\,9\text{min}^{-1}$	$k'_1 = 83\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$
2	$k'_2 = 0.072\,5\text{min}^{-1}$	$k'_2 = 98\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$
3	$k'_3 = 0.072\,3\text{min}^{-1}$	$k'_3 = 115\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$
4	$k'_4 = 0.071\,2\text{min}^{-1}$	$k'_4 = 133\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$

可见 $\beta=1, k'_{\mathrm{I}}=0.072\mathrm{min}^{-1}$。

同理,用第(Ⅱ)数据亦可证明 $\beta=1$,并得到 $k'_{\mathrm{II}}=0.036\mathrm{min}^{-1}$。

(b) 半衰期法:分析题中第(Ⅱ)组数据,c_{B} 从 1.0×10^{-3}到 $0.87\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,即转化掉 13%时需要 4min;从 $0.87\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$转化掉 13%时,$c_{\mathrm{B}}=(0.87\times10^{-3}\times87\%)\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=0.76\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,亦需 4min;从 $0.65\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$转化掉 13%时,$c_{\mathrm{B}}=0.57\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,亦约需 4min。由此可见,B 转化掉的分数与 B 的初始浓度无关,根据式(9-83),这是一级反应的特征;分析第(Ⅰ)组数据时,亦可看到这一点,所以 $\beta=1$。

(2) 确定 A 的级数

$$k'_{\mathrm{I}}=k(c_{\mathrm{A,0}})^{\alpha}_{\mathrm{I}}\quad k'_{\mathrm{II}}=k(c_{\mathrm{A,0}})^{\alpha}_{\mathrm{II}}$$

所以

$$\frac{k'_{\mathrm{I}}}{k'_{\mathrm{II}}}=\left[\frac{(c_{\mathrm{A,0}})_{\mathrm{I}}}{(c_{\mathrm{A,0}})_{\mathrm{II}}}\right]^{\alpha}$$

即

$$\frac{0.072}{0.036}=\left(\frac{0.500}{0.250}\right)^{\alpha}$$

得 $\alpha=1$。因此该反应之动力学方程为 $r=kc_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}$。

上面讲了几种确定反应级数的方法。如果实验数据比较充分而且偏差较小,则各种方法都能给出满意的结果。若起始浓度能在相当大范围内变动,则用半衰期法更好些。复杂反应的级数往往不是整数,联合使用孤立法和微分法似乎容易得出结果。有时用一种方法不能确定级数,就要采用另外的方法。

9.6 温度对速率常数的影响

前面讨论浓度对反应速率的影响时,我们规定温度等其他因素不变。现在专门讨论温度影响。温度对反应速率影响表现在速率常数随温度的变化上。

9.6.1 范特荷夫规则

1884 年 van't Hoff 在总结温度对反应速率影响时指出,温度每升高 10K,反应速率常数约为原来的 2~4 倍,即

$$\frac{k_{T+10}}{k_T}\approx2\sim4\tag{9-105}$$

此经验规则是很粗略的,它说明温度对 k 的影响很大,但并非所有的反应都符合上述规则。

9.6.2 Arrhenius 定理

1889 年,Arrhenius 研究蔗糖水解速率与温度的关系时,在 van't Hoff 工作的启发下提出如下指数形式的经验方程

$$k = A\exp(-E_a/RT) \tag{9-106}$$

式中 R 为通用气体常数,E_a 和 A 都是反应的特性常数。E_a 称 Arrhenius 活化能,A 称为指前因子。E_a 的单位与 RT 一致,通常是 $J\cdot mol^{-1}$ 或 $kJ\cdot mol^{-1}$。应该指出,这里的每摩尔系指反应进度 $\Delta\xi=1mol$。A 的单位与 k 相同。

Arrhenius 认为速率常数与温度的关系或许相似于平衡常数与温度的关系,因此,他写出

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{9-107}$$

并假定 E_a 与 T 无关,此式积分后可得式(9-106)。将式(9-107)取对数,可得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad 或 \quad \lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT} \tag{9-108}$$

Arrhenius 公式适用于几乎所有的基元均相反应和大多数复杂反应。

9.6.3 总包反应速率对反应温度的依赖

总包反应速率对反应温度 T 的依赖关系可分为 Arrhenius 型反应和反 Arrhenius 型反应,一些典型曲线示于图 9-9。

9.6.3.1 Arrhenius 型反应

图Ⅰ表示依式(9-106)所得的完整的 S 型曲线。当 T 趋于零时,k 趋于零,总包反应速率 r 趋于零。当 T 趋于无穷大时,k 趋于A,r 趋于定值。但一般实验只在有限的反应温度范围中进行。所得 r 对 T 的依赖曲线仅为其中之部分,如图中虚线方框之部分。

将此部分放大后如图中之Ⅱ所示。接近于此图情况的反应,称为 Arrhenius 型反应。

9.6.3.2 反 Arrhenius 型反应

图 9-9 中Ⅲ-Ⅵ所对应的反型统称为反 Arrhenius 型反应。Ⅲ图出现于一些有爆炸极限的反应,低温时,反应缓慢,基本符合 Arrhenius 定理,当达到一定温度极限时,反应以爆炸的高速率进行。图中之Ⅳ常在一些受吸附速率控制的多相催化反应以及酶催化反应中出现。在温度不高的情况下,反应速率随温度增加而加

速，但达到某一高度以后如再升高温度，将使反应速率下降。这可能是由于高温对催化剂性能有不利影响所致。图中之Ⅴ是出现于煤的燃烧反应。不仅出现极大点还出现了极小点，这可能是由于其反应机理包含了图Ⅱ和Ⅳ所示两类反应的平行过程综合的结果。图中之Ⅵ则出现于一氧化氮的氧化反应，这是一个不需要活化能的叁分子反应，其反应速率依温度升高而单调地下降，具有负的表观活化能。总包反应速率对温度的依赖关系还有其他形式，在此从略。

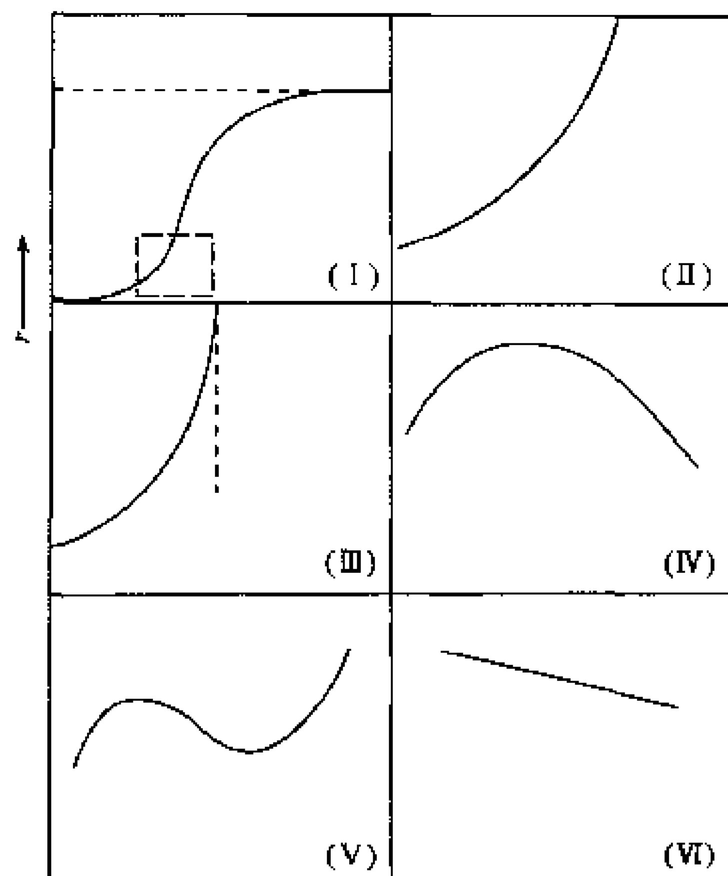


图 9-9 总包反应速率(r)对温度(T)依赖的几种不同情况

9.6.4 Arrhenius 活化能

9.6.4.1 阿氏活化能的定义及其物理意义

根据 Arrhenius 定理的微分式(9-107)，任何速率过程的活化能 E_a 的普遍定义为

$$E_a \equiv RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = -R\left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}(1/T)}\right) \tag{9-109}$$

由于这是由 Arrhenius 定理微分式出发，E_a 又称为微分活化能，或称为 Arrhenius 活化能，有时简称为活化能。这一定义式适用基元反应和 Arrhenius 型复杂反应。有时对于速率常数并不满足 Arrhenius 定理的反应，仍然可以利用式(9-109)决定活化能。

对于基元反应,Arrhenius 活化能有明确的物理意义。Arrhenius 认为,分子间要发生反应必须彼此接触、碰撞,但并不是每次碰撞都能发生反应,只有少数能量较大的分子碰撞后才能起作用,要使普遍的分子变为活化分子所需的最小能量称为活化能。由活化能的定义式可将速率常数与温度的关系和热力学上恒容条件下的 van't Hoff 方程联系起来。设有一正、逆向均可进行的基元对峙反应,令 k_f 和 k_b 分别为正向反应速率常数和逆向反应速率常数,其活化能分别为 $E_{a,f}$ 和 $E_{a,b}$。由于平衡常数 K_c 等于正向与逆向反应速率常数之比

$$K_c = \frac{k_f}{k_b}$$

即

$$\ln K_c = \ln k_f - \ln k_b$$

对 T 微分得

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln k_f}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}\ln k_b}{\mathrm{d}T}$$

将式(9-109)代入得

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{(E_{a,f} - E_{a,b})}{RT^2} \tag{9-110}$$

在恒容条件下,热力学的 van't Hoff 方程为

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c^{\ominus}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U_m^{\ominus}}{RT^2}$$

两式相比,得

$$E_{a,f} - E_{a,b} = \Delta U_m^{\ominus} \tag{9-111}$$

$\Delta U_m^{\ominus}$ 是化学反应的标准摩尔内能的变化,它近似等于恒容反应热,所以对于基元反应,正向反应活化能与逆向反应活化能的差值就是恒容反应热 Q_V。这一关系如图 9-10 所示。

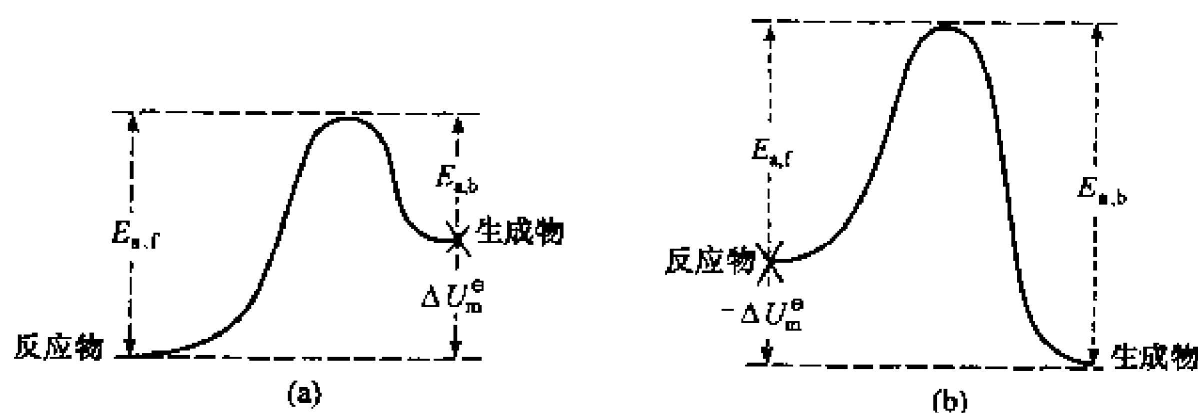


图 9-10　$E_{a,f}$、$E_{a,b}$ 和 $\Delta U_m^{\ominus}$ 关系

1925 年，Tolman 曾用统计力学方法证明对于基元反应，E_a是 1mol 活化分子的平均能量与 1mol 反应物分子平均能量的差值(见 9.6.5)。

对于复杂反应，E_a 没有明确的物理意义，这时 E_a 称为该总包反应的表观活化能(apparent activation energy)，或称为总包反应的实验活化能。Arrhenius 定理中的 A 称为表观指前因子。构成总包反应的每一个基元反应都可用图 9－10 来表示其活化能的意义。但对总包反应来说，却不能简单地用图 9－10 所示的能垒来表示其表观活化能。如果总包反应的速率常数与温度的关系服从 Arrhenius 公式，则总包反应的表观活化能与各基元反应活化能的关系由总包反应速率常数与各个基元反应的速率常数的关系所决定。例如，若

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3^{\frac{1}{2}}}$$

则有

$$k = \frac{A_1\exp(-E_{a,1}/RT) \cdot A_2\exp(-E_{a,2}/RT)}{[A_3\exp(-E_{a,3}/RT)]^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \frac{A_1 \cdot A_2}{A_3^{\frac{1}{2}}}\exp\left[-\left(E_{a,1} + E_{a,2} - \frac{1}{2}E_{a,3}\right)\Big/RT\right]$$

与　　$k = A\exp(-E_a/RT)$相比较得

$$E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - \frac{1}{2}E_{a,3}$$

$$A = \frac{A_1 \cdot A_2}{A_3^{\frac{1}{2}}}$$

9.6.4.2　E_a 对反应速率的影响

从式(9－106)可看出，E_a 对 k 的影响比指前因子 A 显著。在相同的 T、A 条件下，反应的 E_a 愈大，则反应速率常数 k 愈小。在室温下发生某一反应，E_a 每增加 $4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$k$ 值降低 80%。若 E_a 下降 $4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则反应速率比原来快 5 倍，若降低 $8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则要快 25 倍。所以工业上总是选用催化剂以改变反应机理，降低活化能使反应速率大大加快。通常化学反应的活化能在 $40\sim400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，若 $E_a<40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则该反应在室温以下瞬时完成，这种快速反应的检测需用特殊的方法进行。若 $E_a>100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则该反应需适当的进行加热，$E_a$ 越大，要求的温度越高。设某反应 $E_a=50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，温度从 300K 升至 310K 时，由指数形式可得

$$\frac{k_{310}}{k_{300}}=\exp\left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{310}-\frac{1}{300}\right)\approx 2$$

这就得到 van't Hoff 经验规则。

设有两个不同的反应 1 和 2，速率常数为 k_1、k_2，活化能分别为 $E_{a,1}$、$E_{a,2}$，则有

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{A_1\exp(-E_{a,1}/RT)}{A_2\exp(-E_{a,2}/RT)}=\frac{A_1}{A_2}\exp[(E_{a,2}-E_{a,1})/RT]$$

略去指前因子的影响，则有

$$\frac{\mathrm{dln}(k_1/k_2)}{\mathrm{d}T}=\frac{E_{a,1}-E_{a,2}}{RT^2}$$

若 $E_{a,1}>E_{a,2}$，则$\frac{\mathrm{dln}(k_1/k_2)}{\mathrm{d}T}>0$，当 T 升高时，$\frac{k_1}{k_2}$增大，即 k_1 随温度的增大值比 k_2 的增加值大。如 $E_{a,1}<E_{a,2}$，当 T 升高时，$\frac{k_1}{k_2}$减小，即 k_2 随温度的增加值大于 k_1。从而可看出，在两个不同的反应中，活化能较大的反应对温度的提高更为敏感，即高温有利于活化能较大的反应，低温有利于活化能较小的反应。这一结论是温度对竞争反应速率影响的一般规则。

对 $n(n\neq 1)$级反应的动力学方程，应用 Arrhenius 指数形式，可得到

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{c_A^{n-1}}-\frac{1}{c_{A,0}^{n-1}}\right)=|\nu_A|kt=|\nu_A|Ae^{-\frac{E_a}{RT}}t \qquad (9-112)$$

在确定了反应级数 n 后，若知道了 A 和E_a，要使反应在一定时间内达到一定的转化率，利用上式即可求得合适的反应温度 T 值。

9.6.4.3 E_a 的实验测定

根据 Arrhenius 积分式(9 - 108)，由实验测定不同温度下之 k 值，以 $\ln k$ 对 $1/T$作图，得一直线，从其斜率即可求得 E_a。若对 Arrhenius 微分式(9 - 107)作定积分(设 E_a 为常数)得

$$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad (9-113)$$

由实验测得 T_1，T_2 时的 $k(T_1)$及 $k(T_2)$值，用上式即可求得 E_a 值。以上方法适用于基元反应，也适用于非基元反应，但对非基元反应，求得的是表观活化能。

以上对 Arrhenius 微分式进行积分时，假定 E_a 为常数。当温度变化范围不是很大时，实验表明以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图可以得到较好的直线。但当温度变化范围很大时，更准确的实验表明，以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图不能得到很好的直线。这说明 E_a 是温度的函数，此时，式(9 - 106)可修正为含有三个参量的经验公式

$$k = AT^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 或 \quad \ln k = \ln A + m\ln T - \frac{E}{RT} \qquad (9-114)$$

式中 A、E、m 均由实验确定。从式(9-114)可见 $\ln k$ 与$\frac{1}{T}$线性关系的好坏,取决于 $m\ln T$ 项,由于一般反应的 m 值较小,所以应用 Arrhenius 经验公式仍能与实验符合得较好。将式(9-114)对 T 微分并代入式(9-109)可得

$$E_a = E + mRT \qquad (9-115)$$

此式表明阿氏活化能 E_a 与温度 T 之间的定量关系。

在 E_a 已知的条件下,利用式(9-113)可从一个温度的 $k_1(T_1)$值,求出另一温度的 $k_2(T_2)$值。此外,若某一 n 级反应在一定的起始浓度下,在不同温度 T_1 和 T_2 时,要达到同一转化率所需时间具有以下关系:

根据 $-\frac{dc_A}{dt} = |\nu_A| kc_A^n$,设在 T_1 时速率常数为 k_1,则有

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^{t_1} |\nu_A| k_1 dt$$

设在 T_2 时速率常数为 k_2,则有

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^{t_2} |\nu_A| k_2 dt$$

由于起始浓度和反应程度都相同,所以上两式左方程分值应相同。因此得到

$$k_1 t_1 = k_2 t_2 \qquad (9-116)$$

结合式(9-113),可得到

$$\ln\frac{t_1}{t_2} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (9-117)$$

在反应物起始浓度相同,反应程度相同的条件下,应用此式可从一个温度下所需时间计算出另一温度下所需的时间。

例 9-4　溴乙烷的分解为一级反应,已知该反应的 $E_a = 229.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,在 650K 时的速率常数 $k = 2.14\times10^{-4}\text{s}^{-1}$。现在要使该反应的转化率在 10min 时达到 90%,试问此反应的温度应控制在多少?

解　根据已知 650K 时的 k 值和 E_a 值(视为常数)先求出指前因子 A

$$A = k\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = 2.14\times10^{-4}\text{s}^{-1}\exp\left(\frac{229\,300\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times650\text{K}}\right)$$

$$= 6.7\times10^{14}\text{s}^{-1}$$

对于一级反应,有

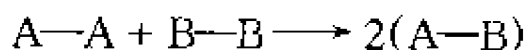
$$\ln\frac{1}{1-x_A} = k'_A t - |\nu_A| kt = kt = At\exp(-E_a/RT)$$

将 $x_A = 0.90$, $t = 600\text{s}$, $E_a = 229\ 300\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 6.7\times10^4\text{s}^{-1}$代入,求得 $T = 698\text{K}$。即欲使此反应在 10min 内转化 90%,温度应控制在 698K。

9.6.4.4　基元反应活化能的估算

除了用各种实验方法获得 E_a 的数值外,人们还提出一些经验规则,从反应所涉及到的化学键的键能来估算基元反应的活化能,所得结果是比较粗糙的,但对分析反应速率问题是有帮助和启发的。

(1) 对基元反应

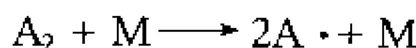


$$A—A + B—B \longrightarrow 2(A—B)$$

反应需破坏的化学键 A—A,B—B 的键能分别为 ε_{AA}和 ε_{BB},则有

$$E_a \approx (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \times 30\%$$

(2) 对于分子分解为自由基的基元反应

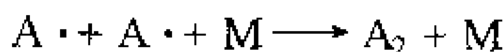


$$A_2 + M \longrightarrow 2A\cdot + M$$

则有

$$E \approx \varepsilon_{AA}$$

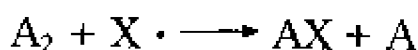
(3) 自由基的复合反应



$$A\cdot + A\cdot + M \longrightarrow A_2 + M$$

$E_a \approx 0$,因为自由基本来是很活泼的,复合时不需要破坏化学键,故不必吸收额外的能量,如果自由基是处于激发态的,则复合时还会放出能量,使表观上的 E_a 呈负值。

(4) 对于自由基与分子之间的基元反应



$$A_2 + X\cdot \longrightarrow AX + A$$

在放热方向上的活化能　　$E_a \approx 5.5\%(\varepsilon_{AA})$

吸热方向上的活化能　　$E'_a \approx E_a + |\Delta H|$

可由键能估算反应热　　$\Delta H = \sum(\text{反应物键能}) - \sum(\text{生成物键能})$

9.6.5　阿氏活化能的统计意义

1925 年 R. C. Tolnam 首先用统计力学对 E_a 作微观解释。设有基元反应 A ⟶ P,若此反应是在恒温恒容条件下进行的,从宏观测量可得到此反应的速率常数 k。根据 E_a 的定义式式(9-109)有

$$E_a \equiv RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = -R\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}(1/T)}$$

设反应物 A 有 N 个 A 分子,在分子的可及量子状态上有一定分布。若分子的能级是非简并的,则处于第 i 个量子状态上的能级为 ε_i,分子数为 N_i。在第 i 个量子状态上 N_i 个 A_i 分子分解为 P 的速率常数 k_i 应表示为

$$-\frac{dN_i}{dt} = k_iN_i \tag{9-118}$$

注意,k_i 是一个微观量,是在第 i 个量子状态上 A_i 分子分解为 P 的速率常数。根据宏观量是微观量对所有量子状态求平均的原理,则宏观速率常数 k 可表示为

$$k = \sum_i k_iP_i \tag{9-119}$$

式中 P_i 是第 i 个量子状态出现的几率,$P_i = \dfrac{N_i}{N}$。如果反应速率远小于分子间的能量传递速率,则可以认为反应进行过程中 A 分子的 Boltzmann 能量平衡分布仍能维持,即

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\varepsilon_i/k_BT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_BT)} \tag{9-120}$$

式中 k_B 是 Boltzmann 常数。将式(9-120)代入式(9-119)得

$$k = \frac{\sum_i k_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_BT)} \tag{9-121}$$

$$\ln k = \ln\sum_i k_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT) - \ln\sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_BT) \tag{9-122}$$

将式(9-122)代入 E_a 的定义式得

$$\begin{aligned}
E_a &\equiv -R\frac{d\ln k}{d(1/T)} = -R\left[\frac{d\ln\sum_i k_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT)}{d(1/T)} - \frac{d\ln\sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_BT)}{d(1/T)}\right] \\
&= -Lk\left[\frac{\sum_i k_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT)(-\varepsilon_i/k_B)}{\sum_i k_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT)} - \frac{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_BT)(-\varepsilon_i/k_B)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_BT)}\right] \\
&= L\frac{\sum_i \varepsilon_ik_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT)}{\sum_i k_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT)} - L\frac{\sum_i \varepsilon_i\exp(-\varepsilon_i/k_BT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/k_BT)} \\
&= L\langle\varepsilon_T^*\rangle(A^*) - L\langle\varepsilon_T\rangle(A) \\
&= \langle E_T^*\rangle(A^*) - \langle E_T\rangle(A)
\end{aligned} \tag{9-123}$$

根据平均值的定义,式中

$$\langle \varepsilon_T \rangle(\text{A}) = \frac{\sum_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i / k_B T)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i / k_B T)}$$

是一个 A 分子的平均能量，它显然是温度 T 的函数，$\langle E_T \rangle(\text{A}) = L\langle \varepsilon_T \rangle(\text{A})$是 1mol A 分子的平均能量。同理，式中

$$\langle \varepsilon_i^* \rangle(\text{A}^*) = \frac{\sum_i k_i \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i / k_B T)}{\sum_i k_i \exp(-\varepsilon_i / k_B T)}$$

由于式中求和号中乘了速率常数 k_i，所以$\langle \varepsilon_T^* \rangle(\text{A}^*)$是一个能起反应的 A 分子(即活化分子 A^*)的平均能量，它也是温度 T 的函数。$\langle E_T^* \rangle(\text{A}^*) = L\langle \varepsilon_T^* \rangle(\text{A}^*)$是 1mol A^*分子的平均能量。因此，阿氏活化能 E_a 不是分子水平的微观量，而是一个统计平均量，即宏观量；它是 1mol 活化分子的平均能量与 1mol 一般分子的平均能量之差。因为$\langle E_T^* \rangle(\text{A}^*)$和$\langle E_T \rangle(\text{A})$均与温度有关，所以 E_a 应当是温度的函数。

9.7　典型的复合反应

以上讨论的是简单级数的反应，而且是不可逆的，忽略了逆向反应。现在讨论由两个或两个以上的基元反应组成的复合反应。最简单的组合方式可分为三类：对峙反应、平行反应和连串反应。而这些又可以组成更复杂的反应。上述三种典型的复合反应的每一步可以是基元反应，也可以是简单级数的非基元反应，基元反应可直接应用质量作用定律，非基元反应的级数需实验测定。

9.7.1　对峙反应

在正方向和逆方向均发生的反应，称为对峙反应，例如



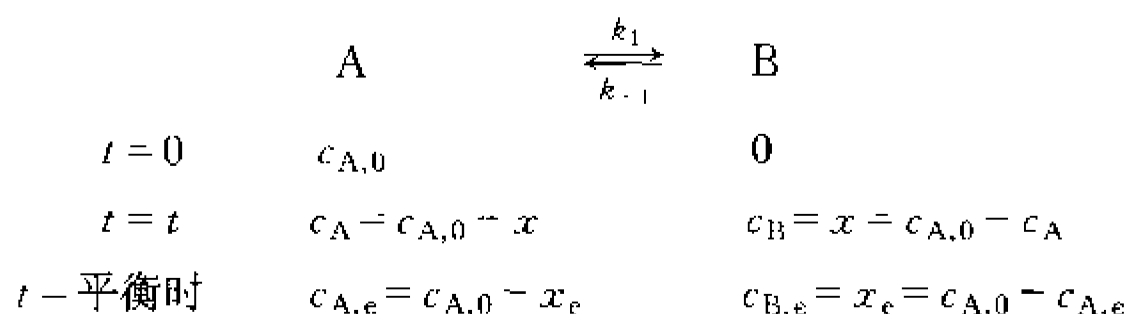
$$\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{Z} \qquad (9-124)$$

9.7.1.1　特征

对峙反应又称可逆反应，但此处可逆与热力学上的可逆含义不同。这里的可逆是指逆反应以显著速率进行。原则上，一切反应都是对峙的，但是当偏离平衡态很远时，逆向反应往往可忽略不计。对峙反应的逆向反应速率不能忽略，它的特点是很容易达到平衡。对峙反应的例子有：光气的合成与分解，碘化氢与其单质元素之间的转换，顺反异构化反应等等。

9.7.1.2　1-1　级对峙反应

以正、逆向均为一级反应为例



	A	$\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$	B
$t=0$	$c_{A,0}$		0
$t=t$	$c_A=c_{A,0}-x$		$c_B=x=c_{A,0}-c_A$
$t=$平衡时	$c_{A,e}=c_{A,0}-x_e$		$c_{B,e}=x_e=c_{A,0}-c_{A,e}$

在 t 时刻,正向反应速率 $r_+=k_1c_A$

逆向反应速率 $r_-=k_{-1}c_B$

反应物 A 的净消耗速率为

$$-\frac{dc_A}{dt}=r_+-r_-=k_1c_A-k_{-1}c_B=k_1c_A-k_{-1}(c_{A,0}-c_A)$$

$$=(k_1+k_{-1})c_A-k_{-1}c_{A,0} \tag{9-125}$$

对峙反应容易达到平衡,可利用平衡常数 K_c 求出 k_1 与 k_{-1}的关系。平衡时,正向反应速率与逆向反应速率相等

$$k_1c_{A,e}=k_{-1}c_{B,e}=k_{-1}(c_{A,0}-c_{A,e})$$

或

$$\frac{c_{B,e}}{c_{A,e}}=\frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{c_{A,e}}=\frac{k_1}{k_{-1}}=K_c \tag{9-126}$$

则有

$$k_{-1}c_{A,0}=(k_1+k_{-1})c_{A,e} \tag{9-127}$$

将式(9-127)代入式(9-125),得

$$-\frac{dc_A}{dt}=-\frac{d(c_A-c_{A,e})}{dt}=(k_1+k_{-1})(c_A-c_{A,e}) \tag{9-128}$$

对式(9-128)积分,得到

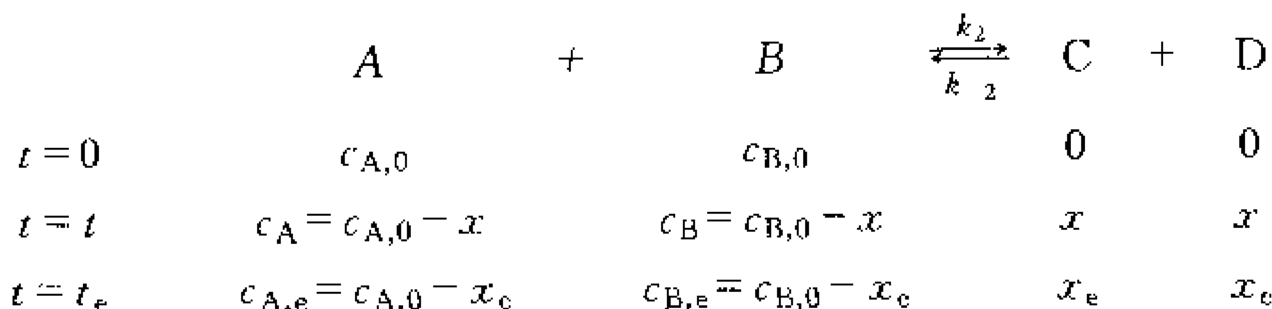
$$\ln\frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{c_A-c_{A,e}}=(k_1+k_{-1})t=k_1\left(1+\frac{1}{K_c}\right)t \tag{9-129}$$

对 1—1 级对峙反应,以 $\ln(c_A-c_{A,e})$对 t 作图,得一直线,从直线斜率求出(k_1+k_{-1}),再根据 $K_c=\frac{k_1}{k_{-1}}$,即可求得 k_1 和 k_{-1}

定义 $c_A=\frac{1}{2}(c_{A,0}+c_{A,e})$所需的时间为半衰期 $t_{1/2}$,则有 $t_{1/2}=\frac{0.693}{k_1+k_{-1}}$。可看出对峙一级反应的特征与单向一级反应相似。

9.7.1.3　2-2 级对峙反应

对峙反应中较普遍的是 2-2 级反应,其处理方法基本相同。



	A	+	B	$\underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}$	C	+	D
$t=0$	$c_{A,0}$		$c_{B,0}$		0		0
$t=t$	$c_A=c_{A,0}-x$		$c_B=c_{B,0}-x$		x		x
$t=t_e$	$c_{A,e}=c_{A,0}-x_e$		$c_{B,e}=c_{B,0}-x_e$		x_e		x_e

当 $c_{A,0}=c_{B,0}$时

$$-\frac{dc_A}{dt}=-\frac{d(c_{A,0}-x)}{dt}=\frac{dx}{dt}=k_2(c_{A,0}-x)^2-k_{-2}x^2 \tag{9-130}$$

达到平衡时,则有

$$k_2(c_{A,0}-x)^2=k_{-2}x_e^2$$

$$\frac{x_e^2}{(c_{A,0}-x_e)^2}=\frac{k_2}{k_{-2}}=K_c$$

代入式(9-130),并积分

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{A,0}-x)^2-\frac{1}{K_c}x^2}=\int_0^t k_2 dt$$

得

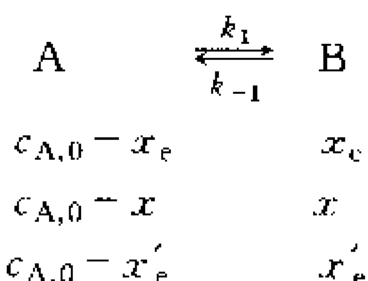
$$k_2 t=\frac{\sqrt{K_c}}{2c_{A,0}}\ln\left[\frac{c_{A,0}+(\beta-1)x}{c_{A,0}-(\beta+1)x}\right] \tag{9-131}$$

式中 $\beta=\sqrt{\frac{1}{K_c}}$。利用由实验测得的不同反应时刻反应物或生成浓度以及平衡常数 K_c,即可求得 k_2 及 k_{-2}的数值。

9.7.1.4 弛豫方法测量快速对峙反应的速率常数

对峙反应的平衡常数借助于热力学方法而很容易测得,但由于反应速率较快很难用常规测定 $c\sim t$ 的方法求出速率常数,通常借助于弛豫方法。弛豫方法的基本原理是:对于已达到平衡的对峙反应体系,对极短的时间内(例如 1μs)给予体系一扰动,例如使反应体系的温度快速升高 5℃。由于反应体系的浓度在这样短的时间内来不及跟随温度的变化而偏离了平衡,但它又趋于达到一个新的平衡,这趋于新平衡的过程称为弛豫过程。由于扰动较小,偏离旧平衡也较小,可以认为趋于新平衡过程是线性的。利用测量达到新平衡的时间而求得速率常数。弛豫法只适用于能快速达到平衡的对峙反应体系,同时要求已知其平衡常数。对于温度跃变弛豫还要求反应体系导电。

以 1-1 级对峙反应为例,讨论用温度跃变法求得 k_1 及 k_{-1}。



在 T 时已达平衡当作　　$t=0$

给予 ΔT 扰动　　$t=t$

在 $T+\Delta T$ 时达新平衡　　$t=$平衡

弛豫过程速率方程为

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_1c_A-k_{-1}c_B=k_1(c_{A,0}-x)-k_{-1}x \tag{9-132}$$

选择新平衡时浓度为参考态,令 $\Delta=x'_e-x$,则

$$x=x'_e-\Delta$$

代入式(9-132)得

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}t}=k_1(c_{A,0}-x'_e)-k_{-1}x'_e+(k_1+k_{-1})\Delta$$

在新平衡时有 $k_1(c_{A,0}-x'_e)=k_{-1}x'_e$,则上式为

$$-\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}t}=(k_1+k_{-1})\Delta \tag{9-133a}$$

在 $t=0$ 时,$\Delta_0=x'_e-x_e$。对式(9-133)积分

$$-\int_{\Delta_0}^{\Delta}\frac{\mathrm{d}\Delta}{\Delta}=\int_0^t(k_1+k_{-1})\mathrm{d}t$$

得

$$\ln\frac{\Delta_0}{\Delta}=(k_1+k_{-1})t \tag{9-133b}$$

定义弛豫偏离值 Δ 降到最大偏离值 Δ_0 的 $\frac{1}{\mathrm{e}}$ 时所需的时间为弛豫时间 τ。即

当　$\Delta=\frac{\Delta_0}{\mathrm{e}}$ 时,$t=\tau$,代入式(9-133b)得

$$\tau=\frac{1}{k_1+k_{-1}} \tag{9-134}$$

则式(9-133)可写成

$$\Delta=\Delta_0\mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{9-135}$$

实验上测量 Δ 对 t 的数据,求出 τ 即知道 (k_1+k_{-1}) 值,再利用平衡常数值 $K_c=\frac{k_1}{k_{-1}}$ 即可求得一级对峙反应的 k_1 和 k_{-1}。

9.7.2　平行反应

一种或多种相同的反应物能同时进行不同的、但相互独立的反应，这个反应的组合称为平行反应，或称联立反应(simultaneous reaction)。一般可区别为具有相同级数和不同级数的平行反应。在平行反应中，生成主要产品的反应称主反应，其余的称副反应。在化工生产中经常遇到平行反应，例如，苯酚硝化反应就是一具有相同级数的平行反应。

设两个平行发生的不可逆反应均为一级反应



9.7.2.1　速率方程

反应物 A 的消耗速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A + k_2c_A = (k_1 + k_2)c_A \qquad (9-136)$$

这与一级反应速率方程(9－50)相同，只是 k_A 换成(k_1+k_2)。

9.7.2.2　动力学方程

将式(9－136)积分得

$$\ln\frac{c_A}{c_{A,0}} = -(k_1 + k_2)t \qquad (9-137)$$

或

$$c_A = c_{A,0}e^{-(k_1+k_2)t} \qquad (9-138)$$

以 $\ln c_A$ 对 t 作图得一直线，从斜率可求得(k_1+k_2)。

$$\frac{dc_c}{dt} = k_1c_A = k_1c_{A,0}\exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$c_c = \frac{k_1c_{A,0}}{k_1 + k_2}[1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \qquad (9-139)$$

若反应开始时，$c_{C,0} = c_{D,0} = 0$，则按化学反应计量关系可知

$$c_A + c_C + c_D = c_{A,0}$$

则

$$c_D = c_{A,0} - c_A - c_C$$

将式(9－138)和式(9－139)代入上式得

$$c_D = \frac{k_2c_{A,0}}{k_1 + k_2}[1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \qquad (9-140)$$

式(9－139)除以式(9－140)得

$$\frac{c_C}{c_D}=\frac{k_1}{k_2}$$

即任一瞬间,二浓度之比等于二速率常数之比。在同一时刻 t,测出二浓度之比即可得 k_1/k_2,再由式(9－137)求出(k_1+k_2),二者联立就能求出 k_1 和 k_2。

9.7.2.3　表观活化能 $E_{a,obs}$

速率方程(9－136)可表示为

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_{obs}c_A$$

积分后,可得

$$\ln\frac{c_A}{c_{A,0}}=-k_{obs}t$$

从 $c_A\sim t$ 数据求得的是k_{obs},故 k_{obs}称为观测速率常数(observed rate constant)或称表观速率常数。式中 $k_{obs}=(k_1+k_2)$。若有 B 个平行进行的反应,则有

$$k_{obs}=\sum_B k_B\quad(B=1,2,3\cdots)\tag{9-141}$$

根据式(9－109)有

$$E_{a,obs}=-R\left(\frac{d\ln k_{obs}}{d(1/T)}\right)\tag{9-142}$$

式中 $E_{a,obs}$称为表观活化能。将式(9－141)代入,得

$$E_{a,obs}=-R\frac{d\ln\sum_B k_B}{d(1/T)}=-\frac{R}{\sum_B k_B}\left(\sum_B\frac{dk_B}{d(1/T)}\right)$$

$$=\frac{1}{\sum_B k_B}\sum_B\left[k_B\left(-R\frac{d\ln k_B}{d(1/T)}\right)\right]=\frac{\sum_B k_BE_{a,B}}{\sum_B k_B}\tag{9-143}$$

对我们所讨论的反应,则有

$$E_{a,obs}=\frac{k_1E_{a,1}+k_2E_{a,2}}{k_1+k_2}$$

所以平行反应的表观活化能等于所包含诸反应的活化能的带权平均值。

9.7.2.4　控制条件提高主反应产率

对上述讨论的平行反应,若 C 为主要产物,根据式(9－141)有

$$\frac{c_C}{c_D}=\frac{k_1}{k_2}=\frac{A_1\exp(-E_{a,1}/RT)}{A_2\exp(-E_{a,2}/RT)}$$

若 $A_1 \approx A_2$，$E_{a,1} > E_{a,2}$，则有

$$\frac{c_C}{c_D} = \exp[-(E_{a,1} - E_{a,2})/RT]$$

要提高$\frac{c_C}{c_D}$的比值，有两个方法：

(1) 提高温度，因 $E_{a,1} > E_{a,2}$，k_1 随 T 的增加比 k_2 快。

(2) 保持温度不变，加入催化剂使 $E_{a,1}$降低或提高 $E_{a,2}$。

若平行反应不是一级反应时，先设法变为假一级反应，然后再进行类似的处理。

9.7.3 连串反应

有时反应是次序进行的。例如



$$A \xrightarrow{1} X \xrightarrow{2} Y \xrightarrow{3} Z \tag{9-144}$$

这些反应称连串反应(consecutive reaction)。如果在某一步骤生成的物质影响了前面步骤的速率，则此时就将反应说成表现反馈(feedback)例如



(9-145)

中间物 Y 可以催化反应 1(正反馈)，或阻止反应 1(负反馈)。如像中间产物一样，最终产物也可以产生反馈。

我们现在只讨论两个连续进行的不可逆一级反应，即



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{9-146}$$

并假定各反应物质的计量数均为 1。

9.7.3.1 速率方程

A、B、C 的浓度变化速率方程分别为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \tag{9-147}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \tag{9-148}$$

$$\frac{dc_c}{dt} = k_2 c_B \tag{9-149}$$

假定 $t=0$ 时只有 A 存在于反应体系中，即 $c_{A,0} \neq 0$，$c_{B,0}=0$，$c_{C,0}=0$，积分式(9-147)得

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t} \tag{9-150}$$

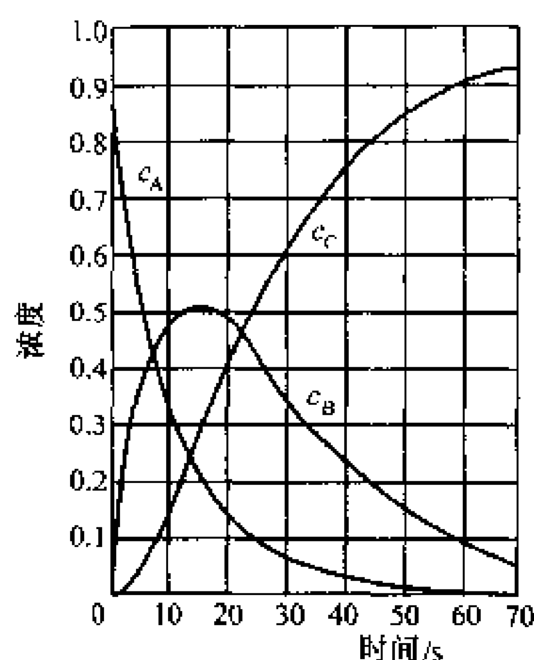


图 9－11　一级连串反应

代入式(9－148)得$\dfrac{dc_B}{dt}+k_2c_B=k_1c_{A,0}e^{-k_1t}$，这是一阶常微分方程，其解为

$$c_B=\frac{k_1c_{A,0}}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}) \quad (9-151)$$

因为反应体系是封闭体系，反应物质总的物质的量不随时间而变化，应有

$$c_A+c_B+c_C=c_{A,0}$$

$$c_C=c_{A,0}-c_B-c_A$$

将式(9－150)和式(9－151)代入，得

$$c_C=c_{A,0}\left(1-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right) \quad (9-152)$$

图 9－11 表示了反应物质的浓度随时间的变化关系。

9.7.3.2　特征

从图 9－11 可看出，中间物 B 的浓度在反应进程中具有极大值。若中间物 B 为目的产物，则 c_B 达到极大值的时间称为中间产物的最佳时间 t_m。反应到达最佳时就应停止，否则，目的产物的浓度进一步下降。在极大点上，$\dfrac{dc_B}{dt}=0$，此时$t=t_m$，

$$\frac{dc_B}{dt}=\frac{k_1c_{A,0}}{k_2-k_1}(k_2e^{-k_2t_m}-k_1e^{-k_1t_m})=0$$

$$t_m=\frac{\ln k_2-\ln k_1}{k_2-k_1} \quad (9-153)$$

将式(9－153)代入式(9－151)，得

$$c_{B,m}=c_{A,0}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \quad (9-154)$$

式中 $c_{B,m}$是 B 在极大点的浓度，t_m 是相应的反应时间。

连串反应的另一特征是总包反应速率决定于速率常数量小的步骤，此步骤称为速控步(rate controlling process)，简称 RCP。

对于复杂的连串反应，要从数学上严格求解许多联立微分方程，从而求出反应进程中各种物种的浓度随时间的变化关系是十分困难的，有的甚至是不可能的，所以动力学上一般采用一些近似方法，如稳态近似法(见 9.8 节)等。

9.8 复合反应的近似处理方法

若总包反应同时包含上述三种典型的复合反应时,数学上的处理是十分困难的。例如,对下列复合反应



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (9-155)$$

$t=0$	$c_{A,0}$	0	0
$t=t$	c_A	c_B	c_C

速率方程为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B \qquad (9-156)$$

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B \qquad (9-157)$$

$$r_C = \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \qquad (9-158)$$

解联立微分方程求出 c_A、c_B、c_C与 t 的动力学方程,数学上是非常麻烦而且比较困难。在化学动力学的研究中,经常用近似处理方法。下面介绍三种近似处理方法。

9.8.1 选取控制步骤法

前面讨论连串反应(9-146)时,曾叙述过连串反应的速率决定于速控步的速率。只要求得速控步的速率就得到连串反应的总速率。这就大大简化速率方程的求解方程。控制步骤与其他各串联步骤的速率,相差倍数越多,则此规律就越准确。例如,对连串反应(9-146),c_C的精确解为式(9-152),当 $k_1 \ll k_2$ 时,式(9-152)化简为

$$c_C = c_{A,0}(1-e^{-k_1 t})$$

若采用控制步骤法,得到同样的结果,但数学处理大大简化。因为 $k_1 \ll k_2$,表明第一步是最慢的一步,为控制步骤,所以总速率等于第一步的速率,即

$$\frac{dc_C}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

因此,$c_A = c_{A,0}e^{-k_1 t}$,同时因 $c_{A,0} = c_A + c_B + c_C$,由于 $k_1 \ll k_2$ 时,B 不可能积累,即 $c_B = 0$,故

$$c_C = c_{A,0} - c_A = c_{A,0} - c_{A,0}e^{-k_1 t} = c_{A,0}(1-e^{-k_1 t})$$

可见用控制步骤法得到相同结果,但处理方法大为简化。但应看到,只有当速控步

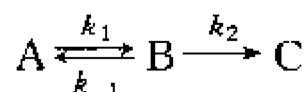
比其他连串的步骤慢很多时,其精确度才能更高些。

9.8.2 稳定态近似法

如果中间物 B 存在的量总是比反应物的量少很多,其浓度的变化速率比反应物的浓度变化速率小很多,中间产物 B 的生成速率与消耗速率几乎相等,那么非常近似地有

$$\frac{dc_B}{dt}=0 \tag{9-159}$$

这时就将 B 说成处于稳定态(steady state),将这种近似方法用来得到复合反应速率方程,就称为稳定态近似(steady-state approximation)或称稳定态处理(steady-state treatment)。例如,对于复合反应(9-155)



精确解方程(9-156)~(9-158)是十分麻烦的,但在$(k_2+k_{-1})\gg k_1$的条件下,反应经过一定的诱导期后,中间物 B 达到稳定态,即

$$\frac{dc_B}{dt}=k_1c_A-k_{-1}c_B-k_2c_B\approx 0$$

得到

$$c_B=\frac{k_1c_A}{k_{-1}+k_2} \tag{9-160}$$

如果稳定态近似成立,根据式(9-156)和(9-158),则总包反应速率方程为

$$\frac{dc_C}{dt}=-\frac{dc_A}{dt}=k_2c_B=\frac{k_2k_1}{k_{-1}+k_2}c_A=k_{obs}c_A \tag{9-161}$$

积分可得

$$c_A=c_{A,0}e^{-k_{obs}t} \tag{9-162}$$

式中

$$k_{obs}=\frac{k_2\cdot k_1}{k_{-1}+k_2} \tag{9-163}$$

由于中间物 B 的浓度很小,$c_B\approx 0$,则

$$\begin{aligned}c_C&=c_{A,0}-c_A-c_B\approx c_{A,0}-c_A\\&=c_{A,0}(1-e^{-k_{obs}t})\end{aligned}$$

根据活化能的定义可求得总包反应的表观活化能 $E_{a,obs}$ 与各步反应活化能之间的关系

$$E_{\mathrm{a,obs}}=-R\frac{\mathrm{d}\ln k_{\mathrm{obs}}}{\mathrm{d}(1/T)}$$

将式(9－163)代入得

$$E_{\mathrm{a,obs}}=-R\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}(1/T)}-R\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}(1/T)}+R\frac{\mathrm{d}\ln(k_{-1}+k_2)}{\mathrm{d}(1/T)}$$

$$=E_{\mathrm{a,1}}+E_{\mathrm{a,2}}-\frac{k_{-1}E_{\mathrm{a,-1}}+k_2E_{\mathrm{a,2}}}{k_{-1}+k_2}$$

在连串反应中才有可能应用稳定态近似。对于复合反应(9－155)，稳定态近似成立的条件要求$(k_2+k_{-1})\gg k_1$，即B的消失反应要远较它的生成反应容易进行，保证一旦B生成即由于B⟶C及B⟶A反应消失，也就是B的生成速率近似等于它的消耗速率。而且c_{B}总是微小的。许多反应性能非常强的物种，如原子、自由基或激发态中间物分子，能符合这个要求。

9.8.3 平衡态近似法

在一个包含有对峙反应的连串反应中，如果存在速控步时，则可以认为对峙反应的正向和逆向间处于平衡，而且这种平衡关系可以继续保持而不受速控步影响。这样可利用对峙反应的平衡常数K及反应物浓度来表达中间产物的浓度，从而得到总包反应的速率方程。这种处理方法称为平衡态近似(equilibrium approximation)或称平衡假设(equilibrium hypothesis)，之所以称为近似是因为在化学反应进行的体系中，对峙反应的完全平衡是达不到的，这也仅是一种近似的处理方法。平衡态近似法得到的总包反应速率及表现速率常数仅决定于速控步及它以前的平衡过程，与速控步以后的快速反应步骤无关。

选取速控步、稳定态近似、平衡态近似都是化学动力学中的近似处理方法。对于复杂的反应机理，这些方法恰当的应用可以免去求解复杂的联立微分方程，而很简单地由已知的反应机理得出能与实验结果相符的速率方程。

设有一总包反应A+B⟶P其可能的反应机理为



(1)



(2)

总包反应速率方程为 $$r=\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{P}}}{\mathrm{d}t}=k_2c_{\mathrm{B}}c_{\mathrm{C}} \qquad (9-164)$$

如何用近似方法消去式(9－164)中的中间产物浓度项c_{C}，则要视具体情况而定。

若$k_{-1}+k_2c_{\mathrm{B}}\gg k_1$，则可对中间产物$c$作稳态近似，则有

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t}=k_1c_{\mathrm{A}}-k_{-1}c_{\mathrm{C}}-k_2c_{\mathrm{C}}c_{\mathrm{B}}=0 \qquad (9-165)$$

$$c_C = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_B} \tag{9-166}$$

代入式(9-164),得

$$r = \frac{dc_P}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_B}{k_{-1} + k_2 c_B} \tag{9-167}$$

如果进一步有 $k_{-1} \ll k_2$,则式(9-167)可写成

$$r = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A \tag{9-168}$$

这表示 A ⟶ C 是速控步,反应物 B 参加速控步后面的快反应,因此不影响反应速率。这与直接应用选取速控步法得到相同的结果。

如果满足下列条件

$$k_{-1} \gg k_2 c_B \tag{9-169}$$

及

$$k_{-1} \gg k_1 \tag{9-170}$$

此时就能应用平衡态近似,条件(9-169)保证反应(1)的平衡能维持,条件(9-170)保证了平衡能很快建立。此时反应(2)为速控步。根据平衡态假设,有

$$k_1 c_A = k_{-1} c_C \quad 或 \quad c_C = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A = K c_A$$

代入(9-164)式得

$$r = \frac{dc_P}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_B \tag{9-171}$$

可看出平衡近似法的要求更严格。在有连串反应的复合反应中才有可能用稳态近似法。在有对峙反应的复合反应中才有可能用平衡近似法。近似方法能否适用?处理的结果是否可靠?要看近似方法推导出的速率方程是否与实验结果一致。

9.9 链 反 应

在动力学中有一类反应,只要用任何方法使这个反应引发,它便能相继发生一系列的连续反应,使反应自动发展下去,此反应称为链反应或称链式反应。链反应在化工生产中具有重要的意义。例如,橡胶的合成,塑料、高分子化合物的制备,石油的裂解,碳氢化物的氧化和卤化,一些有机物的热分解以至燃烧,爆炸反应等都与链反应有关。

9.9.1 链反应的特征

链反应体系中均存在某些被称为链载体(chain carriers)的活性中间物,一般为

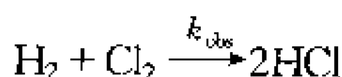
自由原子或自由基。它一方面与体系内稳定分子进行反应，使反应物转化为产物；另一方面，旧载体消亡而又生成新载体，只要链载体不消失，反应就一直进行下去，所以链载体的存在及其作用是确定链反应的特征所在。

所有的链反应都包括下列基本步骤：(1)链的开始(chain initiation)或称链的引发。这是由起始分子生成链载体的过程，在这过程中需断裂分子中的化学键，因此它要求的活化能与断裂化学键所需能量是同一数量级。链引发的方法有热离解，光照射，放电或加入引发剂；(2)链的传递(或称链的增长，chain propagating)。即链载体与分子相互作用的交替过程，这过程比较容易进行，当条件适宜时可以形成很长的反应链；(3)链的中止(chain termination)。当链载体被消除时，链就中止。断链的方式可以是两个链载体(如自由基)结合成分子、也可以是器壁断链。改变反应器的形状或表面涂料及填充料等都可能影响反应速率，这种器壁效应也是链反应的特点之一。

链反应可分为直链反应和支链反应。所谓直链反应是指每个链载体所参加的基元化学物理反应至多产生一个新的链载体。而支链反应是指每个链载体所参加的基元化学物理反应，产生多于一个新的链载体。

9.9.2 直链反应

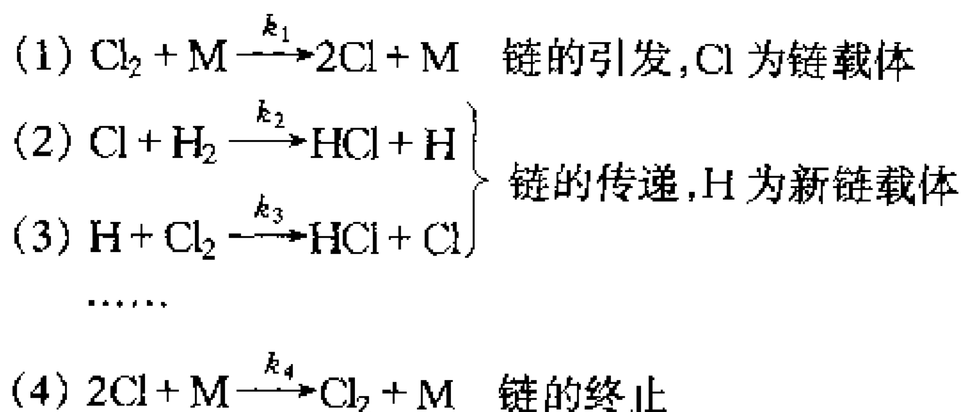
以 H_2 与 Cl_2 化合成 HCl 气体为例，研究链反应的特征以及如何从链反应机理推导出与实验结果吻合的速率方程。



从实验测得此总包反应的速率方程为

$$r_{HCl} = \frac{dc_{HCl}}{dt} = k_{HCl}c_{H_2} \cdot c_{Cl_2}^{1/2} = 2k_{obs}c_{H_2} \cdot c_{Cl_2}^{1/2} \qquad (9-172)$$

此反应必须有 Cl 原子的产生才能发生，人们推测是直链反应，其可能的反应机理如下：



根据这一机理可推导速率方程，HCl 的生成速率可表示为

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = k_2c_{Cl}c_{H_2} + k_3c_Hc_{Cl_2} \qquad (9-173)$$

H,Cl 是活泼的中间物,可用稳定态近似求出其浓度

$$\frac{dc_{Cl}}{dt}=2k_1c_{Cl_2}c_M-k_2c_{Cl}c_{H_2}+k_3c_Hc_{Cl_2}-2k_4c_{Cl}^2c_M=0 \qquad (9-174)$$

$$\frac{dc_H}{dt}=k_2c_{Cl}c_{H_2}-k_3c_Hc_{Cl_2}=0 \qquad (9-175)$$

由式(9-175)得

$$k_3c_Hc_{Cl_2}=k_2c_{Cl}c_{H_2} \qquad (9-176)$$

将式(9-176)代入式(9-174)得

$$c_{Cl}=\left(\frac{k_1}{k_4}c_{Cl_2}\right)^{1/2} \qquad (9-177)$$

将式(9-176)和(9-177)代入式(9-173)得

$$\frac{dc_{HCl}}{dt}=2k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}c_{Cl_2}^{1/2}c_{H_2} \qquad (9-178)$$

这就得到与实验测得的速率方程(9-172)一致的结果,并得到总包反应的表观速率常数 k_{obs}与各基元反应的速率常数之间的关系

$$k_{obs}=k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (9-179)$$

根据 Arrhenius 公式,应有

$$k_{obs}=k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}=\left[A_2\left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\exp\left[-\frac{E_{a,2}+\frac{1}{2}(E_{a,1}-E_{a,4})}{RT}\right]$$

$$=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (9-180)$$

所以 H_2 和 Cl_2 的总包反应的表观指前因子 A 和表观活化能E_a 分别为

$$A=A_2\left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (9-181)$$

$$E_a=E_{a,2}+\frac{1}{2}(E_{a,1}-E_{a,4}) \qquad (9-181')$$

根据基元反应活化能的估算,则有

$$E_a=0.055\times\epsilon_{HH}+\frac{1}{2}(\epsilon_{ClCl}-0)$$

$$=0.055\times435.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+\frac{1}{2}\times243\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=146.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

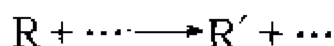
若 H_2 和 Cl_2 的反应是直接进行的基元反应，而不是上述的链反应，则此基元反应活化能估算为

$$E_a = 0.3(\varepsilon_{HH} + \varepsilon_{ClCl}) = 0.3(435.1 + 243)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 203.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

显然反应会选择活化能较低的链反应方式进行，此外又由于 $\varepsilon_{ClCl} < \varepsilon_{HH}$，故一般链引发总是从 Cl_2 开始而不是从 H_2 开始。同理，H_2 与 Br_2 的反应根据式(9-2)的反应机理，可推导出与实验测得的速率方程(9-31)一致的结果。

9.9.3 支链反应

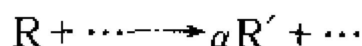
在直链反应中，链的传递具有下列普遍形式



$$R + \cdots \longrightarrow R' + \cdots$$

式中 R 及 R′分别为两种自由基(或表示为 R·及 R·′)。在这里，一个自由基只是产生一个新的自由基，它不会改变自由基的数目，因此反应处于稳定态。

在支链反应中，链的传递反应可以使自由基数目增加，即



$$R + \cdots \longrightarrow \alpha R' + \cdots$$

式中，$\alpha > 1$。故链的传递过程呈枝叉发射状，图 9-12 是 $\alpha = 2$ 的支链反应示意图。由图可见，自由基 R 随反应的增长速度是非常迅速的，因此对支链反应不能应用稳定态近似。如要控制支链反应的进行，必须及时销毁自由基。自由基的销毁有两种途径：(1)与器壁碰撞而失去活性，称墙面销毁；(2)自由基在气相中相互碰撞或与惰性气体相碰而失去活性，称为气相销毁。有许多氧化反应因不能及时销毁自由基，使反应失控而导致爆炸。例如氢与氧的反应就是一个典型的例子。图 9-13 是分子比 2:1 的氢、氧混合气体的支链爆炸受温度、压力影响的示意图。从实验测出，这个反应并不是在所有情况下都发生爆炸，只有在图中所示的爆炸半岛(阴影区)内才发生。即观察到三个爆炸界限——下限(B 点)、上限(C 点)和第三限(D 点)，这一实验现象可用下面的反应机理给予解释。

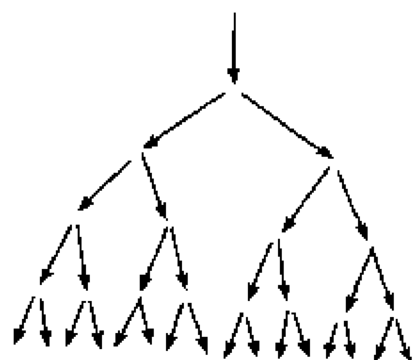


图 9-12 支链反应示意图

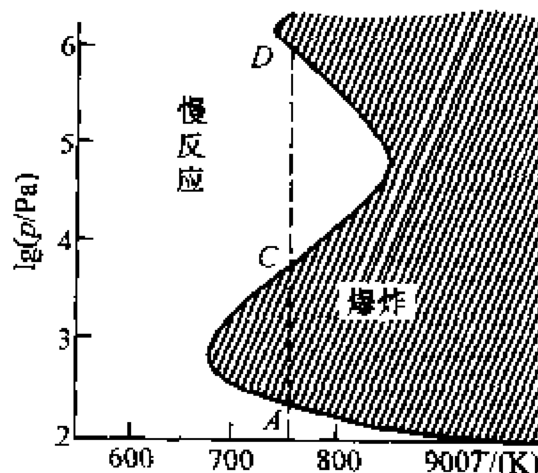
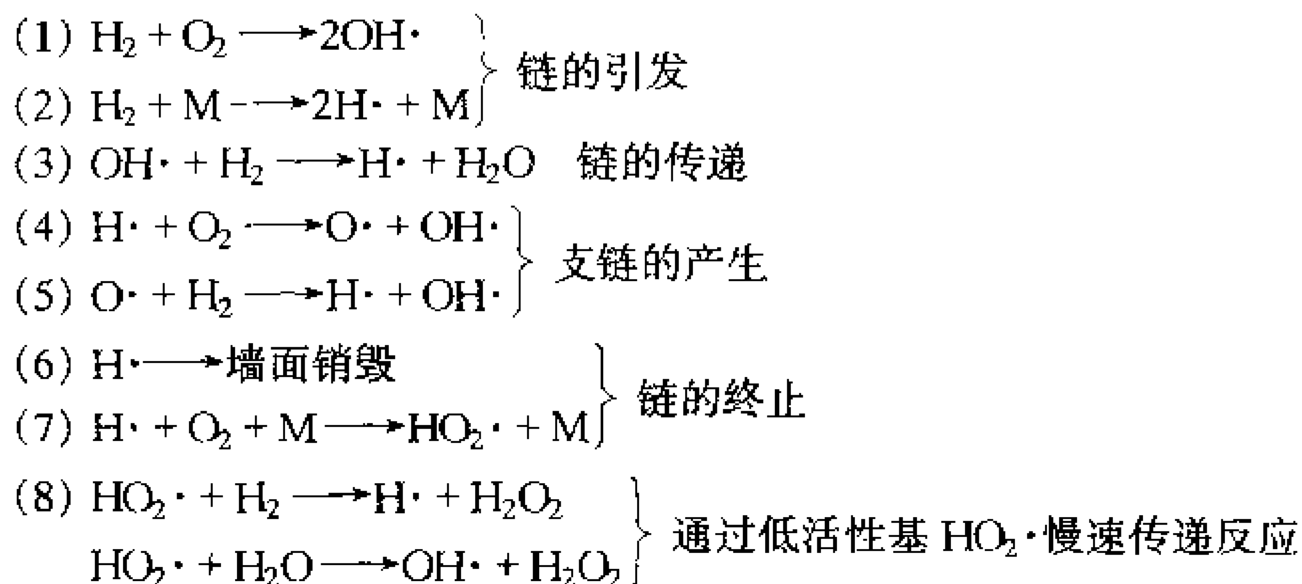


图 9-13 H_2 与 O_2 混合物(2:1)的爆炸界限



(1) $H_2 + O_2 \longrightarrow 2OH\cdot$ } 链的引发
(2) $H_2 + M \longrightarrow 2H\cdot + M$

(3) $OH\cdot + H_2 \longrightarrow H\cdot + H_2O$　链的传递

(4) $H\cdot + O_2 \longrightarrow O\cdot + OH\cdot$ } 支链的产生
(5) $O\cdot + H_2 \longrightarrow H\cdot + OH\cdot$

(6) $H\cdot \longrightarrow$ 墙面销毁 } 链的终止
(7) $H\cdot + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M$

(8) $HO_2\cdot + H_2 \longrightarrow H\cdot + H_2O_2$ } 通过低活性基 $HO_2\cdot$ 慢速传递反应
$HO_2\cdot + H_2O \longrightarrow OH\cdot + H_2O_2$

在很低的压力下(近于 A 点,此处总压 p 约 130Pa),自由基很容易扩散到器壁上销毁,此时墙面销毁速度大于支链产生速度,因而反应进行较慢。当压力升高后(达到 B 点),产生支链的速度加快,最后支链产生速度大于墙面销毁速度,就发生爆炸。进一步增加压力至 C 点以后,由于体系内分子浓度很高,容易发生如反应(7)所示的三分子碰撞反应,使自由基销毁速度又超过支链产生速度,反应又进入慢速区。第三爆炸界限的存在是与自由基 $HO_2\cdot$ 的性质有关。在 CD 的压力范围内,$HO_2\cdot$ 能一直扩散到器壁上面销毁,但当压力再升高时,因反应(8)和(6)开始同 $HO_2\cdot$ 的扩散竞争,并释放出自由基 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$。这两个反应在恒温下进行是放热的,若在接近绝热的条件下进行,将使反应温合物的温度升高,反应加快,从而温度进一步升高,压力急剧增大,最后,发生了爆炸,这种爆炸称为热爆炸。由此可见,爆炸不仅与支链反应密切相关,而且也与热量的积聚有关。

很多可燃气体都是一定的爆炸界限。表 9-2 列出了工业上常见的一些气体的爆炸界限。因此在使用这些气体时应十分注意,在适当位置装上含有化学传感器的警报器,以避免发生事故。

表 9-2　几种物质在空气中的爆炸界限

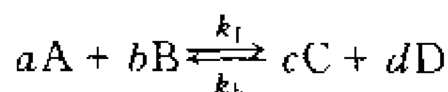
物　质	在空气中的爆炸界限(体积分数/%)	
	低　限	高　限
H_2	4.1	74
NH_3	16	27
CO	12.5	74
CH_4	5.3	14
C_2H_6	3.2	12.5
C_3H_3	2.4	9.5
C_4H_{10}	1.9	8.4
C_2H_2	2.5	80
C_6H_6	1.2	9.5
$(CH_3)_2CO$	2.5	13

9.10　速率常数与平衡常数之间的关系

现在讨论反应的速率常数与平衡常数之间的关系，进而讨论动力学平衡常数与热力学平衡常数之间的关系。

9.10.1　基元反应

设有一对峙基元反应



当体系平衡时，从热力学知道平衡常数 K_c(热)表示为

$$K_c(\text{热}) = \frac{c_{C,e}^{c} \cdot c_{D,e}^{d}}{c_{A,e}^{a} \cdot c_{B,e}^{b}} \tag{9-182}$$

在动力学上，根据质量作用定理，有

正向反应速率　　$r_f = k_f c_A^a c_B^b$

逆向反应速率　　$r_b = k_b c_C^c c_D^d$

当达到平衡时有 $r_{f,e} = r_{b,e}$，则

$$k_f c_{A,e}^a c_{B,e}^b = k_b c_{C,e}^c c_{D,e}^d$$

在一定温度时，比值 k_f/k_b 为常数，定义为动力学平衡常数 K_c(动)，则有

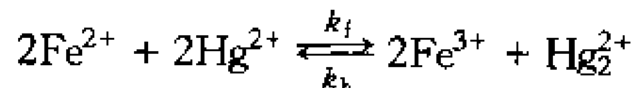
$$K_c(\text{动}) = \frac{k_f}{k_b} = \frac{c_{C,e}^{c} \cdot c_{D,e}^{d}}{c_{A,e}^{a} \cdot c_{B,e}^{b}} \tag{9-183}$$

比较式(9-182)和(9-183)得知，对于基元反应其热力学平衡常数和动力学平衡常数是相等的。

9.10.2　复合反应

对于复合(或称复杂)的反应，K_c(热)与 K_c(动)有时相等，有时不相等。

例如，在过氯酸水溶液中研究下列复杂的对峙反应



其热力学平衡常数为

$$K_c(\text{热}) = \frac{[Fe^{3+}]_e^2[Hg_2^{2+}]_e}{[Fe^{2+}]_e^2[Hg^{2+}]_e^2} \tag{9-184}$$

要得到动力学平衡常数 K_c(动)必须先求得正、逆向反应速率方程。从实验测得正向反应速率方程为

$$r_f = k_f[Fe^{2+}][Hg^{2+}]$$

测出逆向反应速率方程为

$$r_b = k_b[Fe^{3+}][Hg_2^{2+}]^{\frac{1}{2}}$$

平衡时有 $r_{f,e} = r_{b,e}$,则

$$K_c(动) = \frac{[Fe^{3+}]_e[Hg_2^{2+}]_e^{\frac{1}{2}}}{[Fe^{2+}]_e[Hg^{2+}]_e} = \frac{k_f}{k_b} \qquad (9-185)$$

比较式(9-184)和(9-185)得

$$K_c(动) = \frac{k_f}{k_b} = [K_c(热)]^{\frac{1}{2}}$$

1957 年 Horiuti 从理论上证明了 K_c(热)与正、逆向反应速率常数的关系

$$K_c(动) = \frac{k_f}{k_b} = [K_c(热)]^{\frac{1}{S}} \qquad (9-186)$$

此关系式只适用于有速控步的复杂反应。式中 S 称为速控步的化学计算数(stoichiometric number)。它是为完成某一计量方程所表示的反应时,速控步所必须进行的次数。如对上述反应,可提出如下的反应机理



(1) $Fe^{2+} + Hg^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + Hg^{+}$　　速控步



(2) $2Hg^{+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$　　快速平衡

从机理可看出,完成一次总包反应时,速控步必须进行两次,即 $S=2$。

某反应在一定条件下其反应机理是惟一的,因而 K_c(动)的数值是确定的。但一个反应的计量方程可成倍地变化,速控步的化学计算数 S 也随之而变,于是 K_c(热)也相应地变化。化学计算数 S 可通过实验(如同位素方法)测定,因此平衡常数与速率常数的关系,将对确定反应机理提供有价值的信息。

9.11　拟定反应机理的方法

了解反应机理是化学动力学的主要任务之一。下面将介绍如何从实验数据拟定反应机理的一般方法和一些经验规则。

9.11.1　拟定反应机理的经典方法

确定一个反应的机理,往往需要经过以下几项工作:

(1) 实验测定各组分的反应级数及反应的速率常数,从而确定实验速率方程,并研究温度的影响。

(2) 根据实验速率方程并参考前人所得的关于反应机理的资料,拟定出各种

可能的反应机理方案。在拟定反应机理时应考虑如下因素:①速率因素。所拟反应机理推导出的速率方程必须与实验速率方程一致。②能量因素。按所拟反应机理估算出来的表观活化能应与实验测定的活化能一致,在考虑若干个可能的反应机理时,一般遵循如下原则:活化能低者可能性大,对活化能处于同一水平时浓度高者可能性大。③结构因素。所设反应机理的中间物或过渡态应与结构化学规律(如分子轨道对称性守恒原理)相符合。

(3) 利用质量作用定律,写出各基元反应的速率方程,运用严格的或近似的数学运算(如稳定态近似,平衡态近似)把方程中不稳定的中间物浓度消除,求得只包含有稳定组分的反应速率方程或进一步解出其反应动力学方程,以及其对温度的依赖关系。

(4) 将上述方程与实验数据比较,确定可能的反应机理的可靠性。在这种比较的过程中,方程的直线化和最佳化拟合是常用的手段。

(5) 设计某进一步的实验来肯定某种反应机理的可靠性,同位素示踪是这类实验中常用的一种方法,或检查中间物来确定所设想的反应机理。

9.11.2 由速率方程推测反应机理的一些经验规则

9.11.2.1 确定速控步反应物总组成和总价数的经验规则

若速率方程为

$$r = k\sum_{\mathrm{B}}[R_{\mathrm{B}}^{z_{\mathrm{B}}}]^{n_{\mathrm{B}}}$$

则速控步反应物总组成为$\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}}R_{\mathrm{B}}$,总价数为$\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}}z_{\mathrm{B}}$。式中$R_{\mathrm{B}}$为体系中稳定组分B,$z_{\mathrm{B}}$是组分B的价数,$n_{\mathrm{B}}$为组分B的分级数。速控步反应物总组成是指速控步的每一种反应物原子的总数目。总价数是速控步反应物所带的总电荷。

例9-5 气相反应 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

实验测得速率方程

$$r = k[NO]^2[O_2]$$

如果设想一个包含速控步的反应机理,按此规则,速控步反应物的总组成为

$$\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}}R_{\mathrm{B}} = 2NO + O_2 = 2N + 4O(\text{或写成 } N_2O_4)$$

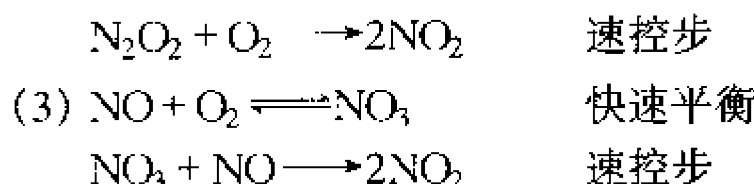
速控步反应物总价数

$$\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}}z_{\mathrm{B}} = 2\times 0 + 1\times 0 = 0$$

满足上述要求可能的反应机理有:

(1) $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$　　简单反应

(2) $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$　　快速平衡

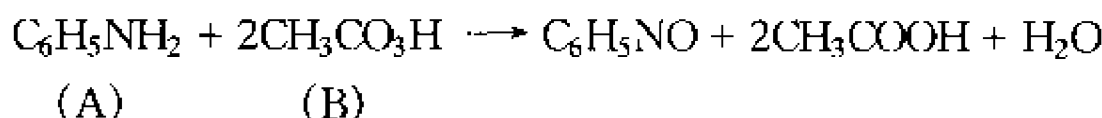


从这三种机理均可推导出速率方程 $r=k[NO]^2[O_2]$，由此尚不能确定那种机理是正确的，必须还有其他的旁证才能确定最可能的反应机理。

就总包反应计量数与反应级数的关系而言，可以有以下两种情况：

(1) 若总包反应中某反应物的化学计量数的绝对值大于该反应物的分级数，则速控步后必有该反应物参加的反应存在。

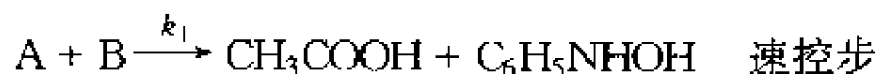
例如苯胺被有机过氧化物氧化的反应



其实验速率方程为

$$r = k[A][B]$$

$|\nu_B| = 2, n_B = 1, |\nu_B| > n_B$，其中的一个B必在速控步后参加反应(速控步后的反应对速率方程无贡献)。根据规则1，速控步的反应物组成 $\sum_B n_B R_B = A + B$，总价数 $\sum_B n_B z_B = 0$。由此可能的反应机理为

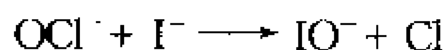




根据反应机理，得到速率方程 $r=k_1[A][B]$与实验连率方程一致

(2) 若某组元B在速率方程中存在，而在总包反应计量方程中不存在，即 $n_B \neq 0, \nu_B = 0$，则该组元一定是催化剂。若 $n_B > 0$ 则为正催化剂，有加速反应作用，它或为速控步前平衡反应的反应物，或参加速控步反应，而在随后的快速反应中再生；若 $n_B < 0$，即是负催化剂，它出现在速控步前平衡反应的产物一方，而在速控步后作为反应物被消耗。

例 9-6　水溶液中的反应



实验速率方程

$$r = k[OCl^-][I^-][OH^-]^{-1}$$

OH^- 在计量方程中不出现，其级数为负值，故为负催化剂。根据规则(2)，它应出现在速控步前平衡产物一方，而在随后某一步被消耗。在水溶液中的反应，OH^- 可来源于 H_2O，作为溶剂的水，其浓度为一常数。按 9.11.2.1 规则，速控步反应物总组成 $\sum_B n_B R_B = OCl + I - OH = Cl + I - H$，速控步反应物中H作为负值出现是不

合理的，由于推测在速率方程中的 k 中可能包含 $[H_2O]$，即 $k = k'[H_2O]$，此时实测的速率方程改写为

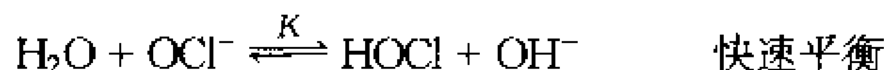
$$r = k'[H_2O][OCl^-][I^-][OH^-]^{-1}$$

则速控步反应物总组成

$$\sum_B n_B R_B = H_2O + OCl + I - OH = H + O + Cl + I$$

$$\sum_B n_B z_B = 1 \times (-1) + 1 \times (-1) - 1 \times (-1) = -1$$

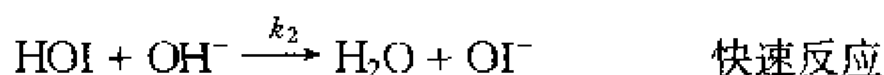
根据以上分析可推测反应机理如下



$$H_2O + OCl^- \overset{K}{\rightleftharpoons} HOCl + OH^- \qquad \text{快速平衡}$$



$$HOCl + I^- \xrightarrow{k_1} HOI + Cl^- \qquad \text{速控步}$$



$$HOI + OH^- \xrightarrow{k_2} H_2O + OI^- \qquad \text{快速反应}$$

由机理推导速率方程

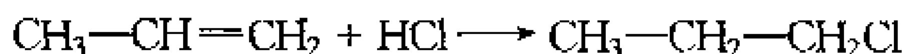
$$r = k_1[HOCl][I^-] = k_1 K \frac{[H_2O][OCl^-]}{[OH^-]}[I^-] = k[OCl^-][I^-][OH^-]^{-1}$$

式中 $k = k_1 K[H_2O]$。得到与实验一致的结果。

9.11.2.2　反应机理与反应级数关系的经验规则

(1) 若反应级数大于 3，由于四分子反应不大可能，在气相中三分子反应极少，因而速控步前必有若干步快速平衡反应存在。

例 9-7　用核磁共振研究 HCl 与丙烯的高压加成反应



$$CH_3—CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2Cl$$

其实验速率方程为

$$r = k[A][HCl]^3 \quad (A = CH_3CHCH_2\text{，下同})$$

由于 $n = 4$，根据此规则，在速控步前应有若干个快速平衡。根据 9.11.2.1 规则，速控步反应物总组成 $\sum_B n_B R_B = A + 3HCl$，总价数 $\sum_B n_B z_B = 0$。因此拟定如下可能的反应机理



$$2HCl \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (HCl)_2 \qquad \text{快速平衡}$$



$$A + HCl \overset{K_2}{\rightleftharpoons} AHCl \qquad \text{快速平衡}$$



$$AHCl + (HCl)_2 \xrightarrow{k_3} CH_3—CH_2—CH_2—Cl + 2HCl \qquad \text{速控步}$$

由所拟反应机理推导出速率方程

$$r = k_3[AHCl][(HCl)_2] = k_3 K_2[A][HCl]K_1[HCl]^2$$

$$= k_3K_1K_2[\mathrm{A}][\mathrm{HCl}]^3 = k[\mathrm{A}][\mathrm{HCl}]^3$$

(2) 反应体系中某一组分 B 具有负级数($n_B<0$)时,则该组分必出现在速控步前平衡过程产物一方,而又不直接进入速控步反应中。

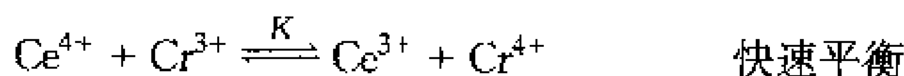


例 9-8　液相反应　　$Cr^{3+} + 3Ce^{4+} \longrightarrow Cr^{6+} + 3Ce^{3+}$

实验速率方程

$$r = k[Ce^{4+}]^2[Cr^{3+}][Ce^{3+}]^{-1}$$

Ce^{3+}在速率方程中为负级数,根据规则(2),Ce^{3+}应出现在速控步前平衡产物一方,由反应物写出平衡方程



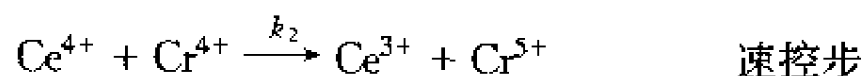
$$Ce^{4+} + Cr^{3+} \overset{K}{\rightleftharpoons} Ce^{3+} + Cr^{4+} \qquad 快速平衡$$

Cr^{4+}在速率方程中不出现,可作为中间物参加速控步。而速控步反应物的总组成及总价数为

$$\sum_{B} n_B R_B = 2 \times Ce + 1 \times Cr - 1 \times Ce = Ce + Cr$$

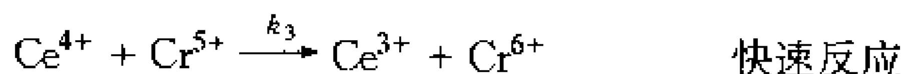
$$\sum_{\pi} n_B z_B = 2 \times (+4) + 1 \times (+3) - 1(\times 3) = 8$$

由此,速控步可能是



$$Ce^{4+} + Cr^{4+} \xrightarrow{k_2} Ce^{3+} + Cr^{5+} \qquad 速控步$$

Ce^{4+}的总包反应化学计量数大于速率方程中Ce^{4+}的分级数,根据规则 2a,它必需参加速控步后的快速反应(3)。



$$Ce^{4+} + Cr^{5+} \xrightarrow{k_3} Ce^{3+} + Cr^{6+} \qquad 快速反应$$

根据上述反应机理,应用平衡态假设,可得

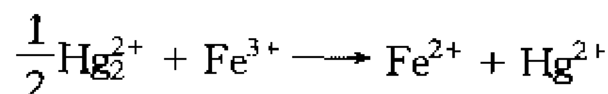
$$r = k_2K[Ce^{4+}]^2[Cr^{3+}][Ce^{3+}]^{-1}$$

与实验速率方程相一致,且 $k = k_2K$。

(3) 在速率方程中,若某反应物 B 的分级数是分数,如 1/2,1/3,…则在反应机理中的速控步前必有该反应物分子的离解平衡



例 9-9　液相反应

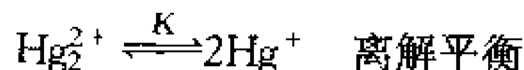


$$\frac{1}{2}Hg_2^{2+} + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + Hg^{2+}$$

实验速率方程

$$r = k[Fe^{3+}][Hg_2^{2+}]^{\frac{1}{2}}$$

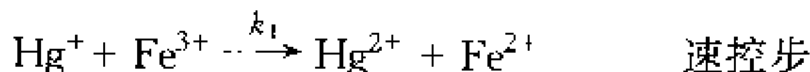
Hg_2^{2+} 的分级数为分数 1/2,按规则(3),在速控步前存在 Hg_2^{2+} 的离解平衡



$$Hg_2^{2+} \overset{K}{\rightleftharpoons} 2Hg^{+} \qquad 离解平衡$$

Hg^+ 在速率方程中不出现,作为不稳定中间物参加速控步。根据 9.11.2.1 规则,速

控步反应物的总组成 $\sum_{B} n_B R_B = 1 \times Fe + \frac{1}{2} \times Hg_2 = Fe + Hg$，总价数 $\sum_{n} n_B z_B = 3 + \frac{1}{2} \times 2 = 4$。故速控步可能为



$$Hg^{+} + Fe^{3+} \xrightarrow{k_1} Hg^{2+} + Fe^{2+} \qquad 速控步$$

根据离解平衡和速控步反应式推得速率方程

$$r = k_1[Hg^{+}][Fe^{3+}] = k_1 K^{\frac{1}{2}}[Fe^{3+}][Hg_2^{2+}]^{\frac{1}{2}}$$

与实验结果一致，且 $k = k_1 K^{\frac{1}{2}}$。

9.11.2.3 由极限推广到一般的经验规则

若所研究的反应无简单级数，如速率方程分母是几项之加和，但其速率方程在不同的极限情况下可变为简单形式的速率方程。运用上述的经验规则，根据极限情况下的速率方程推测极限情况下的反应机理，再由极限推广到一般。但此时必须选取独立的基元反应；需将极限情况下的快速平衡变为非平衡的对峙反应；将速控步变为非速控步；将速控步后的快速反应变为一般反应。对不稳定中间物应用稳定态近似较为合适。

例 9-10 气相反应 $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

实验测得速率方程

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = k\frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]} \qquad (9-187)$$

首先讨论极限情况

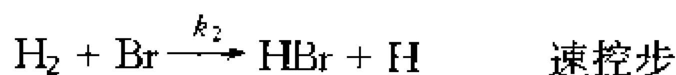
(1) 反应开始时，$[HBr] \ll [Br_2]$，式(9-187)变为

$$r(实验) = k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}} \qquad (9-188)$$

式中 Br_2 的分级数为1/2，根据9.11.2.2规则(3)，速控步前存在 Br_2 分子的离解平衡。速控步反应物总组成为 $\sum_{B} n_B R_B = 1 \times H_2 + \frac{1}{2}Br_2 = H_2 + Br$，总价数 $\sum_{B} n_B z_B = 0$，据此推测在此极限情况下，可能的反应机理为



$$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Br \qquad 快速平衡$$



$$H_2 + Br \xrightarrow{k_2} HBr + H \qquad 速控步$$

根据此机理导出速率方程

$$r = \frac{d[HBr]}{dt} = k_2[H_2][Br] = k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

得到与极限实验速率方程(9－188)一致的结果。

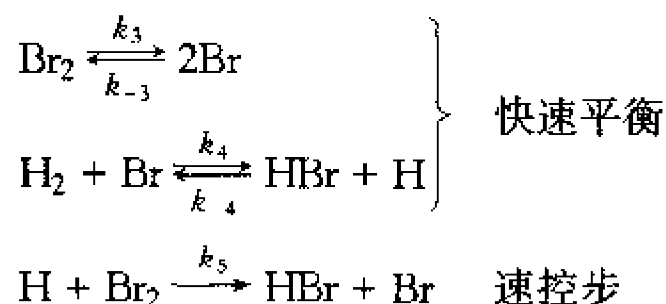
(2) 反应接近完成时,[HBr]≫[Br₂],则有

$$\frac{k'[\mathrm{HBr}]}{[\mathrm{Br_2}]}\gg 1$$

方程(9－187)变为

$$r(\text{实验})=\frac{k}{k'}\frac{[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}}}{[\mathrm{HBr}]}[\mathrm{Br_2}] \qquad (9-189)$$

Br_2 的分级数为 3/2,根据经验规则 9.11.2.2 规则(3),在速控步前必有 Br_2 分子离解平衡。$n_{\mathrm{HBr}}<0$,根据 9.11.2.2 规则(2),HBr 出现在速控步前某一平衡的产物一方而又不直接进入速控步。根据 9.11.2.1 规则,速控步反应物总组成 $\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}}R_{\mathrm{B}}=1\times \mathrm{H_2}+\frac{1}{2}\times \mathrm{Br_2}+1\times \mathrm{Br_2}-1\times \mathrm{HBr}=\mathrm{H}+\mathrm{Br_2}$,总价数 $\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}}z_{\mathrm{B}}=0$。由此推测在此极限情况下的反应机理为



由此机理推导速率方程

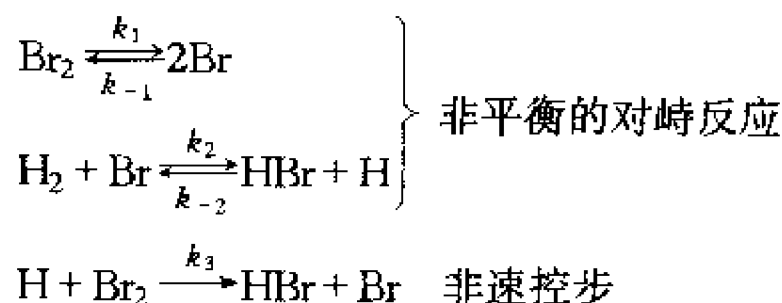
$$r=\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t}=k_5[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}]$$

$[\mathrm{H}]=\frac{k_4}{k_{-4}}\frac{[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br}]}{[\mathrm{HBr}]}$,则 $[\mathrm{Br}]=\left(\frac{k_3}{k_{-3}}\right)^{\frac{1}{2}}[\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}}$,代入得

$$r=\frac{k_5k_4}{k_{-4}}\left(\frac{k_3}{k_{-3}}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br}]^{\frac{1}{2}}}{[\mathrm{HBr}]}[\mathrm{Br_2}]$$

得到与极限实验速率方程(9－189)一致的结果。由极限推广到一般。

根据 9.11.2.3 规则,将上述反应变为一般反应,选出独立的基元反应,即为一般情况下的反应机理。



上述机理是有自由原子参加的链反应机理。k_1 步是链的引发，Br_2 分子与任何物质 M 碰撞后获得能量分解为两个 Br 原子(链载体)。k_2，k_3 步是链的传递。k_{-2} 步是链的抑止步骤，它破坏产物 HBr，使反应速率下降。k_{-1} 步是链的终止。k_{-2} 步和 k_3 步是 HBr 和 Br_2 争夺 H 原子的竞争反应，这导致速率方程中 $k'[HBr]/[Br_2]$ 的出现。

由反应机理推导速率方程

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[H_2][Br] - k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2]$$

对自由原子 H，Br 用稳定近似，得

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] - k_3[H][Br_2] = 0$$

$$k_2[Br][H_2] = k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2] \tag{9-190}$$

将式(9-190)代入式(9-189)得

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3[H][Br_2] \tag{9-191}$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - 2k_{-1}[Br]^2 - k_2[Br][H_2] + k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2] = 0 \tag{9-192}$$

式(9-190)加式(9-192)得

$$2k_1[Br_2] - 2k_{-1}[Br]^{\frac{1}{2}} = 0$$

$$[Br] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}[Br_2]^{\frac{1}{2}} \tag{9-193}$$

将式(9-193)代入式(9-190)得

$$[H] = \frac{k_2\left(\dfrac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{-\frac{1}{2}}}{k_3 + k_{-2}\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}} \tag{9-194}$$

将式(9-194)代入式(9-191)得

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_2(k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + (k_{-2}/k_3)[HBr]/[Br_2]} \tag{9-195}$$

这就得到与实验速率方程(9-189)一致的结果，而且有

$$k = k_2(k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} \quad k' = k_{-2}/k_3$$

9.11.2.4　逆向反应的机理研究

如果总包反应的正向机理已被确定,则逆向反应机理也就知道,因为逆向反应中的每一步必须是正向反应中的每一步的逆过程(假定温度、溶剂等不变)。但速控步不一定相同。

以上的经验规则在推测反应机理时是十分有用的,但实际反应的机理往往更为复杂。例如,速率方程有时为几项之和,这可能在同一反应机理中存在两个以上平行的速控步,即可能存在两个以上的平行的反应机理。此外,在拟定反应机理过程中只考虑速率因素是远远不够的,用上述经验规则拟定反应机理所得出的结论并非是完全充分的。这主要表现在拟定不同的反应机理,可能得到同样形式的反应速率方程或反应动力学方程;也可能拟定不同的反应机理可能得到在实验误差范围内同样符合的不同形式的反应速率方程或反应动力学方程。所以要确定反应机理还需借助其他实验和理论进行验证。常用的方法是检测中间物来验证所设想的反应机理。如果中间物是比较稳定的,可用降低反应速率的方法(降温或稀释反应体系),分析反应混合物中的中间物。对于不稳定的、难以分离出的活泼中间物,一般用光谱分析方法来检测。许多气相反应的中间物(例如,OH、CH_2、CH_3、H、O、C_6H_5 等)可以用质谱仪来检测。具有未成对电子的中间物(自由基)可以用顺磁共振仪来检测。

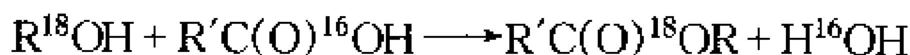
通常在反应体系中加入适当物质,观察它对反应速率和产物的影响,以此来确定反应中间物。例如,在混合溶剂丙酮-水中烷基卤的水解



$$RCl + H_2O \longrightarrow ROH + H^+ + Cl^-$$

其速率方程为 $r = k[RCl]$。设想机理是速率较慢的速率决定步骤 $RCl \longrightarrow R^+ + Cl^-$ 的后面,紧跟着一个快速步骤 $R^+ + H_2O \longrightarrow ROH + H^+$。中间物 R^+ 存在的证据是,当加入 N_3^- 后,速率常数和速率方程并不改变,但是有许多 RN_3 生成。在 RCl 离解反应(速率决定步骤)的后面有 N_3^- 与 R^+ 的结合步骤,但不影响反应速率。

用同位素取代物种有助于确定反应机理。例如。同位素示踪证实,在伯或仲醇与有机酸反应生成酯和水时,水分子中的氧来自有机酸



$$R^{18}OH + R'C(O)^{16}OH \longrightarrow R'C(O)^{18}OR + H^{16}OH$$

表明在反应机理中必定有酸分子中 C—OH 键的断裂。匈牙利科学家 G. Heresy 利用同位素示踪研究化学反应而获得 1943 年诺贝尔化学奖。

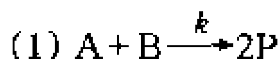
反应物和产物的立体化学知识对确定反应机理十分有用,在现代有机化学教科书中都讨论反应机理与立体化学的关系。Br_2 加到环烯上所得产物中的两个 Br 原子彼此反位配置,这表明在基元反应中 Br_2 不是加到双键上的。

对所拟定的反应机理持保留态度是非常必要的。例如,1890 年 Bodenstein 对

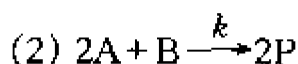
反应 $H_2+I_2 \longrightarrow 2HI$ 的速率方程确定为 $r=k[H_2][I_2]$，直至1967年，大多数化学动力学工作者仍认为反应机理是一步双分子反应 $H_2+I_2 \longrightarrow 2HI$。在1967年，Sullivan提出有力的实验证据，认为反应机理中有中间物I原子存在，包含快速平衡步骤 $I_2 \rightleftharpoons 2I$ 和速率决定步骤三分子反应 $2I+H_2 \longrightarrow 2HI$。按这个机理所得的速率方程与实测速率方程也符合。Sullivan的工作使大多数人认为一步双分子反应机理是错误的。但是，对Sullivan的实验数据作进一步的理论分析和讨论，促使某些工作者认为这些数据与双分子反应机理有矛盾。因此，$H_2+I_2 \longrightarrow 2HI$ 反应机理至今仍是一个尚未完全解决的问题。但应看到，从分子反应动力学理论的发展、分子束等实验技术的应用来看，直接证明反应机理的时代已经来到，可以预见，逐步揭开反应机理之谜一定能实现。

习 题

9-1 请根据质量作用定律写出下列基元反应的反应速率、反应物的消耗速率、产物的生成速率(试用各种物质分别表示)的表示式。



(1) $A+B \xrightarrow{k} 2P$



(2) $2A+B \xrightarrow{k} 2P$



(3) $A+2B \xrightarrow{k} P+2S$



(4) $2Cl+M \xrightarrow{k} Cl_2+M$

9-2 某气相反应的速率表示式分别用浓度和压力表示时为：$r=k_c c_A^n$ 和 $r=k_p p_A^n$，试求 k_c 与 k_p 之间的关系，设气体为理想气体。 〔答案：$k_p=k_c(RT)^{1-n}=k_c$〕

9-3 理想气体反应 $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2+O_2$ 在25℃时的速率常数 k 是 $1.73\times10^{-5}s^{-1}$，速率方程为 $r=k[N_2O_5]$。

(1) 计算在25℃，$p(N_2O_5)=10\ 132.5Pa$ 时，$12.0dm^3$ 的容器中此反应的 r、$\dot{\xi}$ 以及 $d[N_2O_5]/dt$。 〔答案：$8.48\times10^{-7}mol\cdot s^{-1}$，$1.414\times10^{-4}mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$〕

(2) 计算在(a)的反应条件下，1s内被分解的 N_2O_5 分子数。 〔答案：1.02×10^{18}〕

(3) 如果反应式写成 $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2+\frac{1}{2}O_2$，试问在(a)的反应条件下，$k$、$r$ 与 $\dot{\xi}$ 为多少？

〔答案：$3.46\times10^{-5}s^{-1}$，$1.414\times10^{-4}mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$，$1.697\times10^{-6}mol\cdot s^{-1}$〕

9-4 在气相反应动力学研究中，有时将速率方程中的浓度用压力来代替。设有反应 $aA \longrightarrow$ 产物，$-\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt}=k_p p_A^n$，式中 k_p 是常数，p_A 是A的分压。(1) 试证明 $k_p=k(RT)^{1-n}$；(2) 此关系式是否适用于任何 n 级反应？(3) 计算400K时，$k=2.00\times10^{-4}dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$ 的气相反应的 k_p。 〔答案：$k_p=6.17\times10^{-2}Pa$〕

9-5 反应A与反应B都是一级反应，而且在某一温度 T 时，$k_A>k_B$。试问在 T 时，r_A 是否必须大于 r_B？

9-6 利用(9-3)题的数据，(1) 计算25℃时，N_2O_5 分解的半衰期；(2) 如果 N_2O_5 的起始

浓度$[N_2O_5]_{始}=0.010mol\cdot dm^{-3}$,反应温度为25℃,试计算24.0h后$N_2O_5$的浓度。

〔答案:2×10^4s,$5.03\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$〕

9-7　某人工放射性元素放出α粒子,半衰期为15min。试问多长时间后该试样分解了80%?

〔答案:34.8min〕

9-8　蔗糖在稀酸溶液中,按照下式水解



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖}) + C_6H_{12}O_6(\text{果糖})$$

当温度与酸的浓度一定时,反应速率与蔗糖的浓度成正比。今有一溶液,$1dm^3$中含0.300mol蔗糖及0.1molHCl,在48℃,20min内有32%的蔗糖水解。(1)计算反应速率常数;(2)计算反应开始时($t=0$)及20min时的反应速率;(3)问40min后有多少蔗糖水解?(4)若60%蔗糖发生水解,需多少时间?

〔答案:$0.019\,3min^{-1}$;$5.8\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}\cdot min^{-1}$,$3.9\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}\cdot min^{-1}$;54%;47.5min〕

9-9　硝基乙酸$(NO_2)CH_2COOH$在酸性溶液中的分解反应



$$(NO_2)CH_2COOH \longrightarrow CH_3NO_2 + CO_2(g)$$

为一级反应。25℃,101 325Pa下,于不同时间测定放出的CO_2体积如下:

t/min	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	∞
V/ml	4.09	8.05	12.02	16.01	20.02	24.02	28.94

反应不是从$t=0$开始的。求速率常数。

〔答案:$0.107min^{-1}$〕

9-10　稀溶液的电导比例于离子浓度,因而产生离子的反应可通过电导测定来确定反应的进程。今有特戊基碘在乙醇水溶液中的水解反应



$$t\text{-}C_5H_{11}I + H_2O \longrightarrow t\text{-}C_5H_{11}OH + H^+ + I^-$$

为一级反应。在25℃时,上述反应在80%乙醇水溶液中进行,$t\text{-}C_5H_{11}I$的起始浓度约为$0.02mol\cdot kg^{-1}$,各不同时间的电导数据如下:

t/min	0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0	∞
G/S	0.39	1.78	4.09	6.32	8.36	9.34	10.50

求速率常数k。表中电导单位S为西门子。

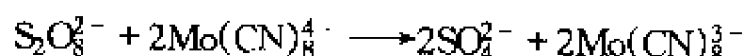
〔答案:$0.095min^{-1}$〕

9-11　某气相反应$2A\longrightarrow A_2$为二级反应,数据如下,求k。

t/s	0	100	200	400	∞
$p_{总}$/Pa	41 329.9	34 397.2	31 197.4	27 331.1	20 665.0

〔答案:$k_p=1.22\times10^{-7}Pa^{-1}\cdot s^{-1}$,$k_c=0.3dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$〕

9-12　溶液反应



$$S_2O_8^{2-} + 2Mo(CN)_8^{4-} \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2Mo(CN)_8^{3-}$$

的速率方程为

$$-\frac{1}{2}\frac{d[Mo(CN)_8^{4-}]}{dt} = k[S_2O_8^{2-}][Mo(CN)_8^{4-}]$$

20℃时，反应开始只有二反应物，其起始浓度依次为 0.01，0.02mol·dm⁻³，反应 26h 后，测定剩余的八氰基钼酸根离子的浓度 $[Mo(CN)_8^{4-}]$ = 0.015 62 mol·dm⁻³，求 k。

〔答案：0.27dm³·mol⁻¹·h⁻¹〕

9－13 设有理想气体反应 $2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F$，27℃时速率常数 k 是 38dm³·mol⁻¹·s⁻¹。此反应对 NO_2 是一级，对 F_2 也是一级。在 400dm³ 容器中在 27℃ 时混合 2.00mol NO_2 和 3.00mol F_2。试求算 10.0s 后反应体系所含 NO_2、F_2 和 NO_2F 的物质的量。

〔答案：0.032mol，2.016mol，1.97mol〕

9－14 设有基元反应 $A \rightleftharpoons 2C$。试证明反应平衡体系经微扰后，$[A]-[A]_{eq}=([A]_0-[A]_{eq})e^{-t/\tau}$，式中 $\tau^{-1}=k_f+4k_b[C]_{eq}$。

9－15 在 25℃ 时基元气相反应 $N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$ 的速率常数是 $4.8\times10^4 s^{-1}$。(1) 利用反应物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 数据，求算 25℃ 时，$2NO \longrightarrow N_2O_4$ 的速率常数；(2) 利用第 9－14 题结果，求算 101 325Pa 下，25℃ 时反应平衡体系 $(NO_2+N_2O_4)$ 混合物的弛豫时间 τ。

〔答案：1.032×10^7 dm³·mol⁻¹·s⁻¹，1.89×10^{-6}s〕

9－16 反应 $2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$ 在 200℃ 下的动力学数据如下：

t/s	0	200	300	500
[NOCl]/mol·dm⁻³	0.02	0.015 9	0.014 4	0.012 1

反应开始只含有 NOCl，并认为反应能进行到底，求反应级数和速率常数。

〔答案：二级，k = 0.065dm³·mol⁻¹·s⁻¹〕

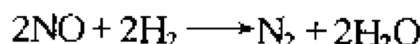
9－17 在 $t=0$ 时，将丁二烯放入 326℃ 的抽空容器中，发生二聚反应 $2C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12}$，测得反应体系压力 p 与时间 t 的函数关系如下：

t/s	0	367	731	1038	1751
p/133.32Pa	632.0	606.6	584.2	567.3	535.4
t/s	2550	3 652	5 403	7 140	10 600
p/133.32Pa	509.3	482.8	453.3	432.8	405.3

(1) 试求此反应的级数；(2) 求算此反应在 326℃ 时的速率常数。

〔答案：二级，$k=3.28\times10^{-10}$Pa⁻¹·s⁻¹〕

9－18 NO 与 H_2 进行如下反应



$$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

在一定温度下，某密闭器中等摩尔比的 NO 与 H_2 混合物在不同初压下的半衰期为：

p_0/133.32Pa	375	340.5	288	251	243	202
$t_{1/2}$/min	95	102	140	180	176	224

求反应的总级数。　　　　〔答案:2.5 级〕

9-19　在 500℃ 及初压为 101 325Pa 时,某碳氢化物的气相热分解反应的半衰期为 2s。若初压降为 10 132.5Pa 则半衰期增为 20s。求速率常数。　　　　〔答案:50 662.5$Pa^{-1}\cdot s^{-1}$〕

9-20　气相反应 $3H_2 + N_2 \longrightarrow 2NH_3$,经实验测得如下数据

$p_0(H_2)$/kPa	$p_0(N_2)$/Pa	$r_0/10^{-4}Pa\cdot s^{-1}$
12.3	133	3.7
26.6	133	14.8
53.3	67	29.6

若反应速率方程 $r = kp_{H_2}^{\alpha}p_{N_2}^{\beta}$,请根据以上实验结果求 α 及 β 值。　　　　〔答案:$\alpha=2,\beta=1$〕

9-21　乳酸在酶作用下发生氧化反应,实验测得不同反应时间的乳酸浓度数据如下

t/s	0	300	480	600	780	960
$c/mol\cdot dm^{-3}$	0.320 0	0.317 5	0.315 9	0.314 9	0.313 3	0.311 3

请确定该反应的反应级数,并求反应速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$。

9-22　A 与 B 之间发生气相反应,反应中 B 是大过量,实验测定 30℃ 时该反应的半衰期 $t_{1/2}$ 随起始压力 $p_{A,0}$、$p_{B,0}$ 变化。实验数据如下

$p_{A,0}$/133.32Pa	20	20	40	30
$p_{B,0}$/133.32Pa	1 000	500	500	250
$t_{1/2}$/min	160	320	160	426

若速率方程为 $-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A^{\alpha} p_B^{\beta}$,试确定 α、β。　　　　〔答案:$\alpha=2,\beta=1$〕

9-23　对反应 $A + B \longrightarrow C + D$ 作了两次实验测定,第一次的$[A]_0 = 400mmol\cdot dm^{-3}$,$[B]_0 = 0.400mmol\cdot dm^{-3}$,测得的数据如下:

t/s	$[C]/mmol\cdot dm^{-3}$	t/s	$[C]/mmol\cdot dm^{-3}$
0	0	360	0.350
120	0.200	∞	0.400
240	0.300		

第二次的$[A]_0 = 0.400mmol\cdot dm^{-3}$,$[B]_0 = 1\ 000mmol\cdot dm^{-3}$,测得的数据如下:

$10^{-3}t$/s	$[C]/mmol\cdot dm^{-3}$	$10^{-3}t$/s	$[C]/mmol\cdot dm^{-3}$
0	0	485	0.350
69	0.200	∞	0.400
208	0.300		

试求此反应的速率方程和速率常数。　　　　〔答案:$r = k[A]^2[B]$, $0.036dm^6\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$〕

9-24 对反应 A ⟶ 产物作了一次实验测定，$[A]_0 = 0.600 mol/dm^3$ 测得的数据如下：

t/s	$[A]/[A]_0$	t/s	$[A]/[A]_0$
0	1	400	0.511
100	0.829	600	0.385
200	0.688	1 000	0.248
300	0.597		

试求反应级数和速率常数。〔答案：1 级，$k = 1.385\times10^{-3}s^{-1}$〕

9-25 对反应 $2A + B \longrightarrow C + D + 2E$ 作了两次实验测定，第一次的 $[A]_0 = 800 mmol\cdot dm^{-3}$，$[B]_0 = 2.00 mmol\cdot dm^{-3}$，测得的数据如下：

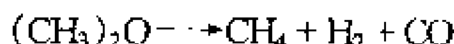
t/s	$[B]/[B]_0$	t/s	$[B]/[B]_0$
0	1	30 000	0.582
8 000	0.836	50 000	0.452
14 000	0.745	90 000	0.318
20 000	0.680		

第二次的 $[A]_0 = 600 mmol\cdot dm^{-3}$，$[B]_0 = 2.00 mmol\cdot dm^{-3}$，测得的数据如下：

t/s	$[B]/[B]_0$	t/s	$[B]/[B]_0$
0	1	50 000	0.593
8 000	0.901	90 000	0.453
20 000	0.787		

试求此反应的速率方程和速率常数。〔答案：$k = 1.96\times10^{-8} mmol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$〕

9-26 504℃时，二甲醚分解反应



$$(CH_3)_2O \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

反应体系的总压 p 与反应时间 t 的函数关系如下：

t/s	0	390	777	1 195	3 155	∞
p/133.32Pa	312	408	488	562	779	931

(1) 计算每一反应时间 t 的 $(CH_3)_2O$ 分压和 CH_4 分压；(2)求出分解反应的级数和速率常数。

〔答案：$n = 1, k = 4.4\times10^{-4}s^{-1}$〕

9-27 反应 A + B ⟶ 产物的起始浓度与初速 r_0 的动力学实验数据如下

$[A]_0/mol\cdot dm^{-3}$	1.0	2.0	3.0	1.0	1.0
$[B]_0/mol\cdot dm^{-3}$	1.0	1.0	1.0	2.0	3.0
$r_0/mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$	0.15	0.30	0.45	0.15	0.15

若反应速率方程为 $r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$，求 α 及 β 的值。〔答案：$\alpha = 1, \beta = 0$〕

9-28 826℃时气相反应 $2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$ 的起始速率经测定如下表所列：

$(p_{H_2})_0=400\times133.32$Pa				$(p_{NO})_0=400\times133.32$Pa			
$(p_{NO})_0/133.32$Pa	359	300	152	$(p_{H_2})_0/133.32$Pa	289	205	147
$-(dp/dt)_0/133.32\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	1.50	1.03	0.25		1.60	1.10	0.79

试求对各反应物的级数。　　〔答案：$n_{NO}=2, n_{H_2}=1$〕

9－29　若 $r=k[A]^n$，证明

$$\lg t_\alpha=\lg\frac{\alpha^{1-n}-1}{(n-1)k_A}-(n-1)\lg[A]_0\ (n\neq1)$$

$$t_\alpha=-(\ln\alpha)/k_A\quad(n=1)$$

式中 t_α 是分数寿期(fractional life)。

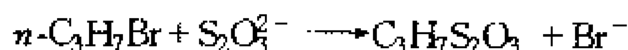
9－30　设有$(CH_3)_2O$(物质 A)在 777K 时的分解反应，$[A]_0$ 降至 $0.69[A]_0$ 所需的时间 $t_{0.69}$与$[A]_0$ 的函数关系如下：

$10^3[A]_0/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	8.13	6.44	3.10	1.88
$t_{0.69}/\text{s}$	590	665	900	1140

(1) 试求此反应的级数；(2) 试求 $d[A]/dt=-k_A[A]^n$ 中的k_A。

〔答案：$n=1.5, k_A=5.78\times10^{-3}\text{dm}^{1.5}\cdot\text{mol}^{0.5}\cdot\text{s}^{-1}$〕

9－31　下列水溶液中反应：



$$n\text{-}C_3H_7Br+S_2O_3^{2-}\longrightarrow C_3H_7S_2O_3^-+Br^-$$

对 C_3H_7Br 是一级，对 $S_2O_3^{2-}$ 是一级。在 37.5℃时测得下列数据：

$[S_2O_3^{2-}]/\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	t/s
96.6	0
90.4	1 110
86.3	2 010
76.6	5 052
66.8	11 232

n-C_3H_7Br 的起始浓度是 39.5mmol·dm^{-3}。试求此反应在 37.5℃时的速率常数。

〔答案：$1.67\times10^{-6}\text{dm}^3\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$〕

9－32　试证明一级反应的转化率分别达到 50%、75%、87.5%所需的时间分别为 $t_{1/2}$、$2t_{1/2}$、$3t_{1/2}$。

9－33　在 20℃时研究反应 A＋2B══2C＋D，其速率方程为

$$r=k[A]^x[B]^y$$

(1)当 A、B 之起始浓度分别为 0.01mol·dm^{-3}、0.02mol·dm^{-3}时，测得反应物 B 在不同时刻的浓度数据如下：

t/h	0	90	217
[B]/mol·dm^{-3}	0.020	0.010	0.005 0

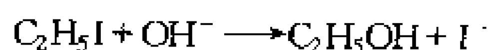
求该反应的总反应级数。

(2)当A、B之起始浓度均为0.02mol·dm^{-3}时,测得起始反应速率仅为实验(1)之1.4倍,试求A、B之反应级数x、y值。

(3)求速率常数k。　〔答案:$n=1.5$;$x=0.5$,$y=1$;$1.28\times10^{-5}(\text{mol·dm}^{-3})^{-\frac{1}{2}}\cdot\text{s}^{-1}$〕

9-34　65℃时N_2O_5气相分解的速率常数为0.292min^{-1},活化能为103.3 kJ·mol^{-1},求80℃时k及$t_{1/2}$。　〔答案:1.39min^{-1},0.498min〕

9-35　乙醇溶液中进行如下反应



$$C_2H_5I+OH^-\longrightarrow C_2H_5OH+I^-$$

实验测得不同温度下的k值如下:

t/℃	15.83	32.02	59.75	90.61
k/dm^3·mol^{-1}·s^{-1}	0.050 3	0.368	6.71	119

求该反应的活化能。　〔答案:91kJ·mol^{-1}〕

9-36　$I+H_2\longrightarrow HI+H$, $Q=138$kJ·mol^{-1},试用键能估算此反应的活化能,已知$\varepsilon_{HI}=297$kJ·mol^{-1},$\varepsilon_{HH}=435$kJ·mol^{-1}。

9-37　某抗菌素在人体血液中呈现简单级数的反应,如果给病人在上午8点注射一针抗菌素,然后在不同时刻t测定抗菌素在血液中的浓度c,得到如下数据:

t/h	4	8	12	16
c/mg(100cm)$^{-3}$	0.480	0.326	0.222	0.151

(1) 确定反应级数;　〔答案:1级〕

(2) 求反应的速率常数k及半衰期$t_{1/2}$;　〔答案:0.096 3h^{-1},7.20h〕

(3) 若抗菌素在血液中浓度不低于0.37mg(100cm)$^{-3}$才为有效,问约何时该注射第二针?

〔答案:6.7h〕

9-38　气相反应$2NO+H_2\longrightarrow N_2O+H_2O$能进行完全,且有速率方程$r=kp_{NO}^{\alpha}p_{H_2}^{\beta}$,实验结果为:

$p_{NO,0}$/kPa	80	80	1.3	2.6	80
$p_{H_2,0}$/kPa	1.3	2.6	80	80	1.3
$t_{1/2}$/s	19.2	19.2	830	415	10
T/K	1 093	1 093	1 093	1 093	1 113

请求该反应级数α及β,并计算实验活化能。　〔答案:$\alpha=2$,$\beta=1$,$E_a=330$kJ·mol^{-1}〕

9-39　反应$Co(NH_3)_5F^{2+}+H_2O\xrightarrow{H^+}Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}+F^-$被酸催化。若反应速率方

程为

$$r=k[Co(NH_3)_5F^{2+}]^{\alpha}[H^+]^{\beta}$$

在一定温度及起始浓度条件下测得的分数寿期如下：

T/K	298	298	308
$[Co(NH_3)_5F^{2+}]_0$/mol·dm^{-3}	0.1	0.2	0.1
$[H^+]_0$/mol·dm^{-3}	0.01	0.02	0.01
$t_{1/2}$/10^2s	36	18	18
$t_{3/4}$/10^2s	72	36	36

请计算：(1) 反应级数 α 及 β 值；(2) 反应速率常数 k 值；(3) 反应实验活化能 E_a 值。

〔答案：$\alpha=1,\beta=1;k=1.925\times10^{-2}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1};E_a=52.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

9-40　试推导 A+B⟶P 为二级反应 $r=k[A][B]$ 时，其动力学方程为

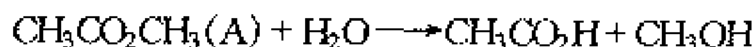
$$\ln\left(1+\frac{\Delta_0}{[A]_0}\frac{\psi_0-\psi_\infty}{\psi_t-\psi_\infty}\right)=\ln\frac{[B]_0}{[A]_0}+\Delta_0kt$$

式中 ψ 为用物理仪器测定的体系的某种物理性质(如吸光度)，该性质与浓度有线性关系，$\Delta_0=[B]_0-[A]_0$。

若反应式为 aA+bB⟶P 时，动力学方程又怎样？

$$\left(\text{答案}:\ln\left[\frac{\Delta_0}{a[A]_0}\left(\frac{\psi_0-\psi_\infty}{\psi_t-\psi_\infty}\right)+\frac{b}{a}\right]=\ln\frac{[B]_0}{[A]_0}+\Delta_0kt\right)$$

9-41　25℃时乙酸甲酯的酸水解反应数据如下：



$$CH_3CO_2CH_3(A)+H_2O\longrightarrow CH_3CO_2H+CH_3OH$$

(1) 在水介质中，起始浓度是：0.1mol·dm^{-3}HCl；52.19mol·dm^{-3}H_2O；0.701 3mol·dm^{-3}A。

t/min	200	280	445	620	1515	1705
$([A]_0-[A])$/mol·dm^{-3}	0.084 55	0.117 1	0.172 7	0.231 1	0.429 9	0.458 8

(2) 在丙酮介质中，起始浓度是：0.1mol·dm^{-3} H_2SO_4；0.933mol·dm^{-3}·H_2O；2.511 mol·dm^{-3}A。

t/min	60	120	180	240
$([A]_0-[A])$/mol·dm^{-3}	0.137 9	0.261 1	0.358 9	0.417 7

试求(1)和(2)两种反应介质中的反应级数和速率常数。

〔答案：(1) $n=1$(MeAc)，$k=6.20\times10^{-4}\text{min}^{-1}$；(2) $n=1$(MeAc 和 H_2O)，$k=10.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$〕

9-42　不同温度下气相反应 $H_2+H_2\longrightarrow2HI$ 的速率常数 k 如下：

T/K	10^3k/dm^3·mol^{-1}·s^{-1}	T/K	10^3k/dm^3·mol^{-1}·s^{-1}
599	0.54	666	14
629	2.5	683	25
647	5.2	700	64

试利用作图法求出 E_a 和 A。

9-43 反应 $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ 在 700K 和 629K 的 k 值分别为 1.2×10^{-3} 和 3.0×10^{-5} $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$。试求算 E_a 和 A。 〔答案:$190.37kJ\cdot mol^{-1}$;$1.9\times10^{11}dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$〕

9-44 当 $T\rightarrow\infty$ 时,根据 Arrhenius 公式,k 应为何值?此结果的物理意义是否合理?

9-45 反应 $Np^{3+} + Fe^{3+} \longrightarrow Np^{4+} + Fe^{2+}$。今用分光光度法进行动力学研究,样品池厚度 5cm,固定波长为 723nm,$T=298K$,用 $HClO_4$ 调节反应溶液,使其 $[H^+]=0.400mol\cdot dm^{-3}$,离子强度 $I=2.00mol\cdot dm^{-3}$。当反应物起始浓度为 $[Np^{3+}]_0=1.58\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$, $[Fe^{3+}]_0=2.24\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$ 时,测定反应体系在反应不同时刻的吸光度。数据如下:

t/s	0	2.5	3.0	4.0	5.0	7.0	10.0	15.0	20.0	∞
吸光度	0.100	0.228	0.242	0.261	0.277	0.300	0.316	0.332	0.341	0.351

设 $r=k[Np^{3+}][Fe^{3+}]$。请应用上题所得的公式求速率常数 k 值。

9-46 已知蛋的主要组成卵白朊的热变化是一级反应,其活化能是 $85kJ\cdot mol^{-1}$,在 $h=0$ 处煮熟一个蛋要 10min,试求在 2 213m 高的山顶煮熟一个蛋需多长时间?(已知山顶、山脚均为 20℃,水的正常气化热为 $2\ 778J\cdot g^{-1}$) 〔答案:17min〕

9-47 在什么温度下,下列化合物的分解反应的半衰期等于 2h?

化合物	$\lg(A/s^{-1})$	$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$
CH_3CH_2Cl	13.45	230.12
$CH_3CHClCH_3$	13.4	211.29
乙酸特丁酯	13.34	169.45

9-48 反应 $2NO + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$ 有下列数据:

T/K	600	645
$k_1/dm^6\cdot mol^{-2}\cdot min^{-1}$	6.63×10^5	6.52×10^5
$k_{-1}/dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$	8.39	40.7

试求(1) 在这两温度下反应的平衡常数;(2) 反应的 ΔU_m 和 ΔH_m;(3) 正向反应和逆向反应的活化能。

〔答案:(1) $7.90\times10^4dm^3\cdot mol^{-1}$, $1.60\times10^4dm^3\cdot mol^{-1}$;(2) $-114kJ\cdot mol^{-1}$, $-119kJ\cdot mol^{-1}$;(3) $-1.20kJ\cdot mol^{-1}$, $113kJ\cdot mol^{-1}$〕

9-49 若 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ 为对峙一级反应,A 的起始浓度为 a,时间为 t 时,A 和 B 的浓度分别为 $a-x$ 和 x,

(1) 试证:

$$\ln\frac{a}{a-\dfrac{k_1+k_{-1}}{k_1}x}=(k_1+k_{-1})t$$

(2) 已知 k_1 为 $0.2s^{-1}$，k_{-1}为 $0.01s^{-1}$，$a=0.4mol \cdot dm^{-3}$，求 100s 后的转化率。

〔答案：95%〕

9-50　对峙一级反应 $A \rightleftharpoons B$

(1) 达到 $c_A=\frac{c_{A,0}+c_{A,e}}{2}$所需时间为半衰期 $t_{1/2}$，试证：$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_{-1}}$。

(2) 若初速率为每分钟消耗 A 0.2%；平衡时有 80%A 转化为 B，求 $t_{1/2}$。

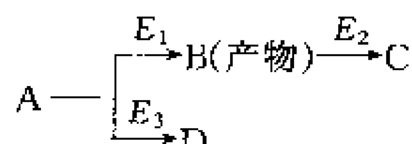
9-51　对于平行反应



若总反应的活化能为 E_a，试证明：

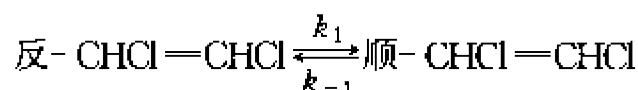
$$E_a=\frac{k_1E_1+k_2E_2}{k_1+k_2}$$

9-52　下列反应原则上应如何选择反应温度或其他条件，才对产物生成有利？



(1) 若 $E_1>E_2$，$E_2>E_3$；(2) 若 $E_2>E_1>E_3$。

9-53　顺、反氯代乙烯间的单分子异构化反应是对峙反应



动力学数据如下

t/min	7.0	9.0	11.0	13.0	16.0	20.0
顺-CHCl=CHCl/%	6.1	8.0	9.3	11.4	13.3	15.7

如果反-CHCl=CHCl 的起始浓度为 a，$t=\infty$时顺-CHCl=CHCl 的浓度为 $a/2$，试求 k_1 及 k_{-1} 的值。　〔答案：$k_1=k_{-1}=9.1\times10^{-3}s^{-1}$〕

9-54　求具有下列机理的某气相反应的速率方程：



与 A、C 及 D 的浓度相比较，B 的浓度很小，所以可用稳态近似法。证明此反应在高压下为一级，低压为二级。　$\left(答案：\frac{dc_D}{dt}=\frac{k_1k_2c_Ac_C}{k_{-1}+k_2c_C}\right)$

9-55　若反应 $A_2+B_2 \longrightarrow 2AB$ 有如下机理，求各机理以 r_{AB}表示的速率方程：

(1) $A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$(慢)，$B_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} 2B$(快速平衡，$K_2$ 很小)

$A+B \xrightarrow{k_3} AB$(快)(k_1 为以 c_A 变化表示的速率常数)

(2) $A_2 \overset{K_1}{=\!=} 2A$，$B_2 \overset{K_2}{=\!=} 2B$(皆为快速平衡，$K_1$，$K_2$ 很小)



(3) $A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$(慢)，$A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$(快)

〔答案：$r_{AB} = k_1 c_{A_2}$；$r_{AB} = K_1^{\frac{1}{2}} K_2^{\frac{1}{2}} k_3 c_{A_2}^{\frac{1}{2}} c_{B_2}^{\frac{1}{2}}$；$r_{AB} = 2k_1 c_{A_2} c_{B_2}$〕

9-56　反应　$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 的机理为：



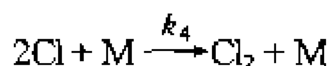
$$Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl + M$$



$$Cl + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H$$



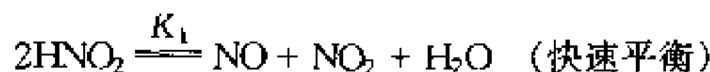
$$H + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl$$



$$2Cl + M \xrightarrow{k_4} Cl_2 + M$$

试证 $\frac{d[HCl]}{dt} = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$。

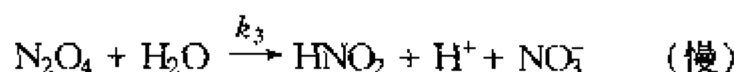
9-57　若反应 $3HNO_2 \longrightarrow H_2O + 2NO + H^+ + NO_3^-$ 的机理如下，求以 $r_{NO_3^-}$ 表示的速率方程。



$$2HNO_2 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} NO + NO_2 + H_2O \quad \text{(快速平衡)}$$



$$2NO_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} N_2O_4 \quad \text{(快速平衡)}$$



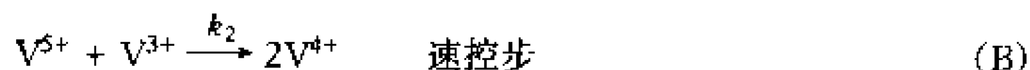
$$N_2O_4 + H_2O \xrightarrow{k_3} HNO_2 + H^+ + NO_3^- \quad \text{(慢)}$$

$$\left(答案：\frac{d[NO_3^-]}{dt} = k_3K_1^2K_2\frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2[H_2O]}\right)$$

9-58　有一氧化还原反应的反应机理为



$$Fe^{3+} + V^{4+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + V^{5+} \qquad (A)$$



$$V^{5+} + V^{3+} \xrightarrow{k_2} 2V^{4+} \quad 速控步 \qquad (B)$$

(1) 写出该反应之总反应计量方程，并推导总反应速率方程；(2) 若反应(A)之 $\Delta H_m^{\ominus} = -21$ $kJ \cdot mol^{-1}$，总反应表观活化能 $E_a = 50kJ \cdot mol^{-1}$，请求算反应(B)之活化能 E_2；(3) 若 V^{5+} 为微量活性中间物，请用稳态近似推导$[V^{5+}]$之表达式。

9-59　25℃时水溶液中反应 $OCl^- + I^- \longrightarrow OI^- + Cl^-$ 的起始速率 r_0 与起始浓度的函数关系如下：

$10^3[ClO^-]_0/mol \cdot dm^{-3}$	4.00	2.00	2.00	2.00
$10^3[I^-]_0/mol \cdot dm^{-3}$	2.00	4.00	2.00	2.00
$10^3[OH^-]_0/mol \cdot dm^{-3}$	1 000	1 000	1 000	250
$10^3 r_0/mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$	0.48	0.50	0.24	0.94

(1) 试求速率方程和速率常数;(2) 试拟定一个与实测速率方程相符的反应机理。

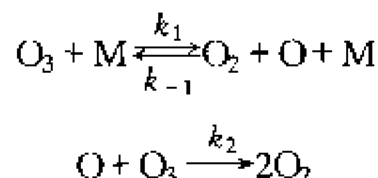
〔答案:(1) $r=k[ClO^-][I^-][OH^-]^{-1}$〕

9-60　气相反应 $2NO_2+F_2 \longrightarrow 2NO_2F$ 的速率方程为 $r=k[NO_2]\cdot[F_2]$。试拟定一个与此速率方程相符的反应机理。

9-61　气相反应 $XeF_4+NO \longrightarrow XeF_3+NOF$ 的速率方程为 $r=k[XeF_4][NO]$。试拟定一个与此速率方程相符的反应机理。

9-62　气相反应 $2Cl_2O+2N_2O_5 \longrightarrow 2NO_3Cl+2NO_2Cl+O_2$ 的速率方程为 $r=k[N_2O_5]$。试拟定一个与此速率方程相符的反应机理。

9-63　臭氧的气相分解反应 $2O_3 \longrightarrow 3O_2$ 被认为具有如下反应机理:



$$O_3+M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2+O+M$$

$$O+O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

其中 M 是任何一种粒子。

(1) 求证 $d[O_2]/dt=2k_2[O][O_3]+k_1[O_3][M]-k_{-1}[O_2][O][M]$ 并写出 $d[O_3]/dt$ 的类似表达式;

(2) 对[O]采用稳态近似法,简化(1)中的表达式成为

$$d[O_2]/dt=3k_2[O_3][O] \quad d[O_3]/dt=-2k_2[O_3][O]$$

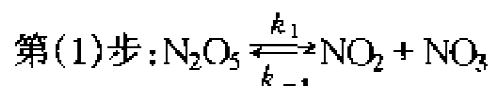
(3) 证明,将对[O]的稳态近似代入 $d[O_2]/dt$ 或 $d[O_3]/dt$ 的表达式中,可得

$$r=\frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]/[M]}$$

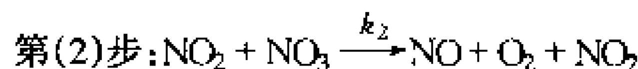
(4) 假定第一步接近于平衡,则第二步是速率控制步骤,试从 $d[O_2]/dt$ 或 $d[O_3]/dt$ 的表达式开始,导出 r 的表达式。

(5) 在什么条件下,稳态近似法还原为平衡近似法?

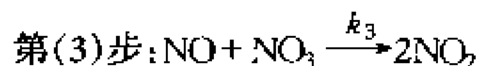
9-64　N_2O_5 的气相分解反应的机理被认为如下:



第(1)步:$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2+NO_3$



第(2)步:$NO_2+NO_3 \xrightarrow{k_2} NO+O_2+NO_2$



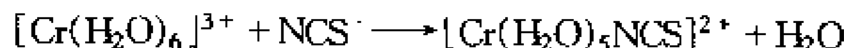
第(3)步:$NO+NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2$

(1) 试证明 $r=k[N_2O_5]$,这里 $k \equiv k_1k_2/(k_{-1}+2k_2)$(提示:对上列两种中间物采用稳态近似法);(2) 第 9-62 题中的反应速率常数 k 在数值上等于 N_2O_5 分解反应的速率常数,试拟定第 9-62题中的反应的机理以解释此事实。

9-65　已知反应 $2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$,其反应速率方程 $r=k[NO]^2\cdot[O_2]$。试根据推测反应机理的经验规则,设想几种可能的反应机理,并讨论何者可能性更大?

9-66　气相反应 $2NO_2Cl \longrightarrow 2NO_2+Cl_2$ 的速率方程为 $r=k[NO_2Cl]$,试拟定一个与此速率方程相符的反应机理。

9-67　已知反应



$$[Cr(H_2O)_6]^{3+}+NCS^- \longrightarrow [Cr(H_2O)_5NCS]^{2+}+H_2O$$

其速率方程为

$$r = \frac{k}{A + [NCS^-]}[NCS^-][Cr(H_2O)_6^{3+}]$$

请推测可能的反应机理。

9－68　对于基元反应 $I + H_2 \longrightarrow HI + H$,(1) 验证其热效应为 $\Delta H = 138kJ \cdot mol$,并说明为什么该反应的活化能 E_a 一定不能小于此值;(2) 由于该逆反应为放热反应,请从有关键能数据和 5%规则估算逆反应之活化能 $E_{a,b}$;(3) 根据微观可逆性原理,从 $E_{a,b}$求 $E_{a,f}$。

〔答案:(2) $138.07kJ \cdot mol^{-1}$;(3) $153.13kJ \cdot mol^{-1}$〕

9－69　请估算下列基元反应之热效应 ΔH,并求算正、逆反应之活化能 $E_{a,f}$及 $E_{a,b}$。已知键能数据如下:

键型	I—I	H—I	H—H	C—H	C—C
键能 ε/$kJ \cdot mol^{-1}$	151	297	435	414	347

(1) $I_2 + M \longrightarrow 2I + M$

(2) $I + H_2 \longrightarrow HI + H$

(3) $H + I_2 \longrightarrow HI + I$

(4) $2I + M \longrightarrow I_2 + M$

(5) $H_2 + M \longrightarrow 2H + M$

(6) $H + C_6H_5CH_3 \longrightarrow CH_4 + C_6H_5$

(7) $H + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + CH_3$

(8) $C_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H$

(9) $CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H$

(10) $2H + M \longrightarrow H_2 + M$

9－70　已知一级平行反应



$$C + D \xleftarrow{k_1} 2A \xrightarrow{k_2} E + F$$

实验Ⅰ: $T_1 = 500K$, $[A]_0 = 5mol \cdot dm^{-3}$,反应进行 10min 时,测得 $[D] = 0.5mol \cdot dm^{-3}$, $[F] = 0.25mol \cdot dm^{-3}$

实验Ⅱ: $T_2 = 550K$, $[A]_0 = 5mol \cdot dm^{-3}$,反应进行 10min 时,测得 $[D] = 1.6mol \cdot dm^{-3}$, $[F] = 0.4mol \cdot dm^{-3}$。

(1) 分别求 T_1 与 T_2 时的 k_1 和 k_2 值。

(2) 求活化能 $E_{a,1}$与 $E_{a,2}$。

(3) 若目的产物为 D,说明如何提高选择性。

9－71　反应 $2Fe^{2+} + 2Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Fe^{3+}$,为求速率方程,今采用测量不同时刻光密度 D 之方法,353K 时测得Ⅰ,Ⅱ两组数据。Ⅰ组时, $[Fe^{2+}]_0 = [Hg^{2+}]_0 = 0.1mol \cdot dm^{-3}$;Ⅱ组时, $[Fe^{2+}]_0 = 0.1mol \cdot dm^{-3}$, $[Hg^{2+}]_0 = 0.001\ mol \cdot dm^{-3}$。

Ⅰ	$t/10^5$s	0	1	2	3	∞	
	D	0.10	0.40	0.50	0.55	0.70	
Ⅱ	$t/10^5$s	0	0.5	1	1.5	2	∞
	D	1	0.585	0.345	0.205	0.122	0

若反应速率方程为 $r=k[Fe^{2+}]^x[Hg^{2+}]^y$,请根据以上数据确定 x、y 值,并推测可能的反应机理。

〔答案:$x=1,y=1$〕

9-72　25℃在恒容密闭容器中盛有气体A,其起始压力为101 325Pa,气体A按下式分解



$$A(g) \longrightarrow \frac{1}{2}B(g)+C(g) \tag{1}$$

生成的B(g)很快又生成D,并建立平衡



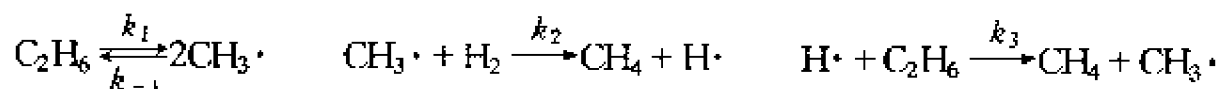
$$B(g) \rightleftharpoons D(g) \tag{2}$$

其平衡常数 $K_2=10$,已知A(g)分解为一级反应,其速率常数 $k_1=0.1\mathrm{min}^{-1}$。求10min后密闭体系中,A,B,C,D各物质的分压。

〔答案:$p_A=37\ 275.4$Pa,$p_B=2\ 911.35$Pa,$p_C=64\ 049.6$Pa,$p_D=29\ 113.5$Pa〕

9-73　已知某反应的速率常数 $k=k_3\dfrac{K}{1+K}$,式中 k_3 为其中的基元反应(3)的速率常数,$K=k_1/k_2$ 为其中两个方向相反的基元反应(1)和(2)的速率常数之比,即平衡常数。试证明反应的活化能 $E=E_3+\dfrac{\Delta H_m^{\ominus}}{1+K}$。式中 E_3 为基元反应(3)的活化能,$\Delta H_m^{\ominus}$ 为基元反应(1)的标准反应热。

9-74　$C_2H_6+H_2 \longrightarrow 2CH_4$ 的反应机理可能是:



$$C_2H_6 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2CH_3\cdot \qquad CH_3\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} CH_4 + H\cdot \qquad H\cdot + C_2H_6 \xrightarrow{k_3} CH_4 + CH_3\cdot$$

(1) 此反应是否为链反应?(2) 利用9-69键能数据估算各步的活化能。(3) 推导出反应速率方程。(4) 计算出该反应的表观活化能。

参考文献

白已山.1988.平行一级二级反应动力学方程的线性化,大学化学,1:30

陈瑞正.1986.用弛豫时间讲解准静态过程.大学物理,10:26

崔晓丽.1997.求活化能时速率常数可以用压力单位.大学化学,12(6):54

高盘良.1983.非链反应历程的推测.化学通报,12:38

高盘良.1986.直链反应历程的推测.化学通报,1:47

高倩蕾.1991.化学动力学中的稳态和速度控制步骤.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社.271

郭荣.1986.关于连续反应中速度控制步骤的概念与判别.化学通报,5:54

韩德刚.1981.关于活化能的几个问题.化学教育(增刊),1:62

韩德刚,1986.化学反应活化能的主要参考文献.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社.116

黄俊.1984.关于化学反应活化能几个问题的探讨.化学通报,2:53

金瓞,张极安.1989.反应速率控制步骤定义的更新.化学通报,10:50

孔繁.1986.时钟反应.化学通报,2:48
孔繁敖,熊轶嘉,吴成印.2000.飞秒化学的先驱者——1999 年诺贝尔化学奖简介.大学化学,15(3):5
李大珍.1980.关于活化能的两个问题.化学教育,5:14
李大珍.1991.快速研究方法简介.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社.226
李远哲.1987.化学反应动力学的现状与将来.化学通报,1:1
林树西.1987.化学反应速率常数 K_c 和 K_p 关系式的修正.化学通报,12:44
林文修.1989.链反应图解.大学化学,3:54
林智信,黄道行.1988.反应级数的唯象性.化学通报,2:34
刘君利.1988.稳态假设应用问题的讨论.化学通报,10:46
刘元方,黄燕,钱浩庆.1985.快化学进展,3:1
罗秀良,戴元声,许仲康.1985.化学反应速率常数手册(第一、二、三分册).成都:四川科学技术出版社
罗渝然,S.W.Benson.1989.什么是热化学动力学.化学通报,8:1
马克勤等.1987.跳浓弛豫法测定反应速率常数.化学通报,9:40
梅平,陈幼松.1988.对线性化方法筛选反应速率方程的讨论.教材通讯,2:31
陶克毅,臧雅如.1985.求取反应速度的几种数学方法.化学通报,7:44
童汝亭,金世勋.1989.微观可逆性原理和精细平衡.大学化学,4(6):31
王明华.1984.谈平行法及其表示法.化学教育.5:20
王玉和,张昕,徐柏庆.2001.新世纪的第一个诺贝尔化学奖.化学通报,12:745
夏幼南.1988.图形约化法在化学动力学稳定处理中的应用.大学化学,6:43
香雅正.1988.预平衡近似法从属于稳态近似法吗? 化学通报,4:57
徐政久,李作骏.1987.论化学动力学的稳态处理.化学通报,6:47
杨第伦,张先满,刘有成.1988.连续一级反应速率控制步骤 e^- 判据.化学通报,7:48
杨良准,万学适.1988.对一氧化氮和氧反应机理的探讨.大学化学,4:48
尹力.1987.与半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$ 有关问题的探讨.大学化学,5:51
余世鑫.1986.由细致平衡、质量有恒看速率常数和平衡常数及基元反应和总反应的关系.化学通报,4:52
张启衍,钟文士.1987.速度常数和活化参数.大学化学,2:25
郑宝贤.1985.化学反应速率及其表达式.化学通报,8:60
周家驹,王乐珊译.1981.原始文献中化学动力学数据的报导——Codata 化学动力学数据任务组报告.化学通报,11:20
邹仁鋆.1984.关于反应速度的基本关系.化学通报,6:49
邹文樵.1984.化学反应速率常数与平衡常数的关系.化学通报,10:55
A.J.Nicastro.1987.卡诺循环的动力学模型.大学物理.2:42
H.Strehlow,W.Knoche 著.朱志昂译.1985,化学弛豫基础.长沙:湖南教育出版社

第 10 章　基元反应速率理论

上一章讨论了反应的动力学规律,在实验动力学数据的基础上,将基元反应按不同方式组合,构成各类复杂反应的反应机理,因而表现出各种不同的动力学特征。

在基元反应中,原子和分子是如何发生反应的,如何从分子的性质用理论的方法求得基元反应的速率常数,这将是本章要研究的内容。本章将介绍碰撞理论、过渡状态理论以及 20 世纪 60 年代以后建立起来的分子反应动力学。

10.1　气相反应刚球碰撞理论

刚球碰撞理论是 1920 年前后借助于气体分子运动论而建立起来的,它又称为简单碰撞理论(simple collision theory,SCT)。它把气相中的双分子反应看作是两个分子激烈碰撞的结果。以刚球碰撞为模型,导出基元反应的宏观反应速率常数的表达式,适用于在气相或液相进行的双分子基元反应。

10.1.1　基本假设

以双分子基元反应 $A+B \longrightarrow$ 产物为例,气体反应碰撞理论的基本假设为

(1) 把气体分子看作无结构的刚球。

(2) 分子 A 和分子 B 必须经过碰撞才能发生反应。因此,反应速率(单位时间单位体积内发生反应的分子数)比例于单位时间单位体积内分子 A 和分子 B 的碰撞次数 Z_{AB}。

(3) 不是所有的碰撞都能导致化学反应的发生,只有沿两个碰撞分子的联心线上的相对平动能 ε 大于阈能 ε_{thr}(threshold energy)的碰撞才能引起化学反应。阈能又称临界能 ε_c(critical energy)。即

$$\frac{\varepsilon \geqslant \varepsilon_c \text{ 的碰撞数}}{\text{总碰撞数}} = \text{碰撞的有效分数}(q) \qquad (10-1)$$

所以反应速率 $r = Z_{AB} \cdot q$。

碰撞理论的核心是如何求 Z_{AB} 和 q 值。

(4) 在反应进行中,Maxwell-Boltsmann 气体分子速度的平衡分布总是保持着的。即假设反应速率比分子间能量传递速率慢很多。

10.1.2 碰撞频率 Z_{AB}

单位时间单位体积内分子 A 与分子 B 的碰撞次数称为碰撞频率 Z_{AB}。先设 B 分子不动，一个 A 分子以 v_{AB}相对速度运动时碰撞 B 的次数为 Z_{AB}。设 A 的半径为 r_A，B 的半径为 r_B。为了求算 Z_{AB}，可设想一个以(r_A+r_B)为半径的圆，这个圆的面积 $\pi(r_A+r_B)^2$ 称为碰撞截面。当这个以 A 的中心为圆心的碰撞截面，沿 A 前进的方向运动时，单位时间内在空间要扫过一个圆柱形的体积 $\pi(r_A+r_B)^2v_{AB}$。可以认为凡中心在此圆柱体内的 B 球，在单位时间内都能与 A 相碰撞。如图10－1所示。A 球碰到中心在圆柱体内的分子 B_1 和 B_2，而不能碰到中心在圆柱体外的分子 B_3。因此，一个 A 分子在单位时间内能碰到 B 分子的次数为

Z_{AB} = (圆柱体积) × (单位体积内分子 B 的数目 N_B) = $\pi(r_A+r_B)^2v_{AB}N_B$

若单位体积内 A 分子的数目为 N_A，则单位时间单位体积内分子 A 与分子 B 的碰撞总数(即碰撞频率)为

$$Z_{AB}=\pi(r_A+r_B)^2v_{AB}N_AN_B \tag{10-2}$$

根据假设(4)，在反应过程中，气体分子遵守 M-B 分布定律，气体分子 A 和 B 的相对速度为

$$v_{AB}=\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{10-3}$$

式中 k 为玻尔兹曼常数，$\mu=\dfrac{m_Am_B}{m_A+m_B}$，$m_A$ 和 m_B 分别为分子 A 和 B 的质量，μ 为这两个分子的折合质量。将式(10－3)代入式(10－2)得

$$Z_{AB}=\pi(r_A+r_B)^2\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}N_AN_B=(r_A+r_B)^2\left(\frac{8\pi k_BT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}N_AN_B \tag{10-4}$$

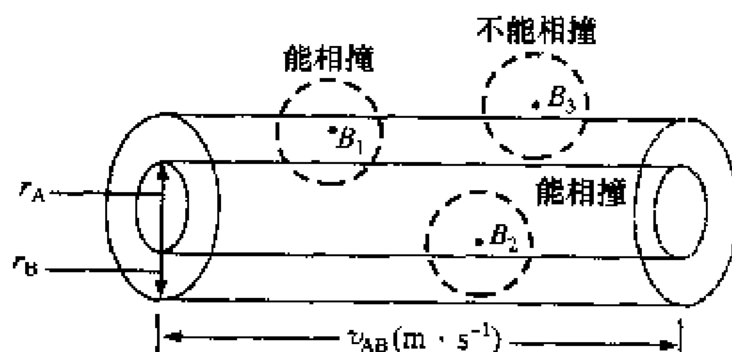


图 10－1 碰撞截面 $\pi(r_A+r_B)^2$ 在空间扫过的体积(圆柱体)

10.1.3 有效碰撞分数 q

沿联心线的每个分子有两个分速度，即 v_x 和 v_y。q 等于这个假想的二维气体中平动能 $\varepsilon=\left(\varepsilon_x+\varepsilon_y=\frac{1}{2}mv_x^2+\frac{1}{2}mv_y^2=\frac{1}{2}mv^2\right)$ 超过临界能 ε_c 的分子分数。根据 M-B 分布定律，二维气体速度在 v 和 $v+\mathrm{d}v$ 之间的分子分数为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)\exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right)2\pi v\mathrm{d}v$$

$$=(m/k_B T)\exp(-mv^2/2k_B T)v\mathrm{d}v$$

因为 $\varepsilon=\frac{1}{2}mv^2, \mathrm{d}\varepsilon=mv\mathrm{d}v$，所以能量在 ε 和 $\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 之间的分子分数为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=\left(\frac{1}{k_B T}\right)\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)\mathrm{d}\varepsilon \qquad (10-5)$$

从 ε_c 到 ∞ 积分(10－5)式，可得平动能超过 ε_c 的分子分数 q

$$q=\int_{\varepsilon_c}^{\infty}\frac{\mathrm{d}N}{N}=\int_{\varepsilon_c}^{\infty}\left(\frac{1}{k_B T}\right)\exp(-\varepsilon/k_B T)\mathrm{d}\varepsilon$$

$$=\exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right)=e^{-\frac{E_c}{RT}} \qquad (10-6)$$

在反应判据 $\varepsilon\geqslant\varepsilon_c$ 的条件下，有效碰撞分数就是波尔兹曼因子 $e^{-\frac{E_c}{RT}}$。

10.1.4 速率常数的理论表达式

10.1.4.1 *异种双分子基元反应* $A+B\longrightarrow$ *产物*

$$r=-\frac{\mathrm{d}N_A}{\mathrm{d}t}=Z_{AB}\cdot q=(r_A+r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}N_A N_B\cdot e^{-E_c/RT} \qquad (10-7)$$

代入物质的量浓度 $c_A=(N_A/L)\times(1\,000)^{-1}, c_B=(N_B/L)\times(1\,000)^{-1}$，式中 L 为阿伏伽德罗常数，N_A 及 N_B 的单位是(分子数·m^{-3})，c_A 及 c_B 的单位是 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，则式(10－7)变为

$$r=-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=1\,000L(r_A+r_B)^2\left[\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right]^{\frac{1}{2}}e^{-E_c/RT}c_A c_B \qquad (10-8)$$

与质量作用定律速率方程 $r=kc_A c_B$ 相比较，得到 k 的碰撞理论表达式

$$k = 1\,000L(r_A + r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-E_c/RT} \tag{10-9}$$

$$= 1\,000L\pi(r_A + r_B)^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}} e^{-E_c/RT} \tag{10-10}$$

式中 M_A、M_B 分别是 A、B 的摩尔质量；k 的单位是 $mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$。

10.1.4.2 同种双分子基元反应 A+A ⟶ 产物

在式(10-7)中，$\mu = \frac{m_A}{2}$，则有

$$r = -\frac{1}{2}\frac{dN_A}{dt} = 8r_A^2\left(\frac{\pi k_B T}{m_A}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_c}{RT}} N_A^2$$

同理，得到此类基元反应 k 的理论表达式

$$k = 1\,000L(8r_A^2)\left(\frac{\pi k_B T}{m_A}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_c}{RT}} \tag{10-11}$$

$$= 1\,000L\left(\frac{\pi}{\sqrt{2}}d_A^2\right)\left(\frac{8RT}{M_A}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_c}{RT}} \tag{10-12}$$

根据式(10-9)和式(10-11)就可计算出宏观基元反应的速率常数 k 值。

10.1.5 碰撞理论与 Arrhenius 公式的比较

Arrhenius 公式基本上与实验事实相符合，所以人们常将理论得到的速率常数表达式与 Arrhenius 公式相比较，这样一方面可以考验理论的正确性，另一方面可解释 Arrhenius 公式中 E_a 和 A 的物理意义。

10.1.5.1 反应临界能 E_c 与 Arrhenius 活化能 E_a 的关系

根据 E_a 的定义 $$E_a = RT^2\frac{d\ln k}{dT}$$

将式(10-9)或式(10-11)代入得

$$E_a = RT^2\left(\frac{1}{2T} + \frac{E_c}{RT^2}\right) = E_c + \frac{1}{2}RT \tag{10-13}$$

式中 E_c 是摩尔临界能，是 1mol 反应物分子发生反应应具有的最低能值，它由分子的性质所决定，与 T 无关。而 E_a 是 1mol 活化分子的平均能量与 1mol 反应物分子能量的差值，根据式(10-13)，E_a 应与 T 有关。但在温度不太高时，例如 $T = 300K$

时，$\frac{1}{2}RT=1.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，而对一般反应，$E_c\approx100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，故可近似认为 $E_a\approx E_c$，因此，理论结果与实验符合。但在温度很高时，$E_a\neq E_c$，根据式(10－9)，以 $\ln(k/\sqrt{T})$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图应得直线，从斜率可求得 E_c，这也是实验求 E_c 的方法。

10.1.5.2　指前因子 A

将 $E_c=E_a-\frac{1}{2}RT$ 代入式(10－9)得

$$k=1\,000L\,e^{\frac{1}{2}}(r_A+r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{10-14}$$

与 Arrhenius 公式 $k=A\,e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 比较，得到指前因子 A 的理论表达式(10－15)

$$A_{理论}=10^3\,Le^{\frac{1}{2}}(r_A+r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{10-15}$$

式中，分子碰撞半径 r_A 和 r_B 可由黏度实验求出，μ 由两个分子的分子质量求得，于是可得到 A 的理论值。

10.1.5.3　方位因子

对于一般常见的反应，根据式(10－9)和式(10－15)理论计算得的 k 和 A 值与实验结果基本相符。但对不少反应，理论计算值比实验值要大，有时甚至大很多。表 10－1 列出一些气相反应的 $A_{理论}$、$A_{实验}$ 及活化能 E_a。从表 10－1 可看出，多数反应的指前因子的实验值小于理论值，碰撞理论遇到了困难。为解决这一困难，用方位因子(steric factor)P 或称概率因子来校正。

$$P=\frac{A_{实验}}{A_{理论}} \tag{10-16}$$

并用下式代替式(10－9)

$$k=10^3LP(r_A+r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{E_c}{RT}} \tag{10-17}$$

P 值的变化范围是很大的，一般从 1 变化到 10^{-9}。刚球碰撞理论认为，这是由于结构复杂的分子碰撞时有个方位的问题，即碰撞分子必须处在合适方位上才能发生反应。例如，对 $CO+O_2\longrightarrow CO_2+O$ 反应的发生，必须是 CO 分子的 C 端而不是 O 端碰撞 O_2 分子。方位因子中包括了降低分子有效碰撞的各种因素。但

表 10-1　一些气相反应的动力学参数

反　应	$A/\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$		$\frac{E_a}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	P
	理论值	实验值		
$2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$	1.0×10^{10}	6.3×10^{10}	103.0	0.16
$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	2.0×10^{9}	4.0×10^{10}	111.0	5×10^{-2}
$2ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	6.3×10^{7}	2.5×10^{10}	0.0	2.5×10^{-3}
$K + Br_2 \longrightarrow KBr + Br$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8
$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$	1.24×10^{6}	7.3×10^{11}	180.0	1.7×10^{-6}

是刚球碰撞理论的一个最大缺陷是理论本身无法预测 P 值的大小，只能从 A 的实测值和计算值之比求得。理论与实验的种种偏差是否都是由于反应物分子的几何因素引起的，表 10-1 中的 $P>1$，就无法进行解释。简单碰撞理论的上述缺陷，都是由于把分子看成没有结构的刚球的模型过于简单。但碰撞理论对 Arrhenius 公式中的指数项，指前因子及临界能都提出了较为明确的物理意义。在反应速率理论中起到了一定的作用。它所提出的一些概念至今十分有用，它为我们描绘了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像。近 30 年来交叉分子束技术的出现，给予碰撞理论以新的生命力。

10.2　过渡状态理论

碰撞理论虽然提出了“阈能”这一重要概念，然而把两分子的反应仅仅看作硬球间的碰撞，实际上并未建立阈能与反应过程的内在联系。到 20 世纪 20 年代末，由于量子力学渗透到化学领域，人们已能在微观水平上认识分子的结构及其内部运动。到 20 世纪 30 年代，由 H. Eyring 等人提出活化络合物理论(activated complex theory，ACT)，又称过渡状态理论(transition state theory，TST)。该理论分两个部分：第一部分是反应体系的势能面。运用量子力学计算反应分子相互逼近时的势能变化。第二部分是过渡状态理论的基本公式。根据提出的若干假设应用统计力学处理，从原则上提供了一个由反应分子的结构特征计算基元反应速率常数的方法。因此有人称它为绝对反应速率理论(absolute rate theory，ART)。但是，对于一个近似的理论，冠以“绝对”二字并不十分确切。

10.2.1　势能面

10.2.1.1　势能面

刚球碰撞理论过于简单，不能准确算出反应速率常数。准确的理论必须考虑反应分子间的相互作用力和分子的内部结构、分子的振动和转动。在化学反应中

存在旧键的断裂和新键的形成,所以必须考虑作用在分子中原子上的力。在分子碰撞中,作用在原子上的力与分子内的力和分子间的力都有关系。不能分开研究每个碰撞分子,而必须考虑两个碰撞分子形成一个量子力学整体,我们称它为"超分子"(supermolecule)。超分子只存在于碰撞过程中,没有任何稳定性。作用在超分子中的原子上的力决定于超分子的势能 V, $F_{x,a}=-\dfrac{\partial V}{\partial x_a}$,这里 $F_{x,a}$是作用在原子 a 上的 x 方向的分力,V 是超分子中原子运动的势能。超分子的势能同样也可以用计算普通分子中核振动的势能求得。

如果超分子有 N 个原子,则有 $3N$ 个核坐标。一个非线型刚性分子有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度,而 V 不变(因为所有核间距离不变),所以 V 是 $(3N-6)$个变数的函数。如果 V 是两个变数 x 和 y 的函数,则可以画出 V 的三维图。此图是一个曲面,称为势能面,在此势能面上,距 xy 底面上 $x=a$, $y=b$ 的点的势能等于 $V(a,b)$。因为 V 通常是两个以上变数的函数,所以一般不能作这种图来表示。然而,V 的函数仍称为势能面,不管它是多少个变数的函数。

势能面被研究得最充分的反应是 $H+H_2 \longrightarrow H_2+H$。在实验中可以应用同位素($D+H_2 \longrightarrow DH+H$)或正氢和仲氢($H+$仲 $H_2 \longrightarrow$ 正 H_2+H)来研究此反应。超分子是 H_3。1931 年 Eyring 和 Polanyi 首次用量子力学方法计算 H_3 势能面,直到 1960 年获得准确的结果。H_3 的 V 是 $9-6=3$ 个变数的函数。这三个变数可以取原子间的距离 R_{ab}和 R_{bc},以及碰撞角 θ(图 10-2),反应为 $H_a+H_bH_c \longrightarrow H_aH_b+H_c$。因为 V 是三个变数的函数,所以势能"面"必须用四维图表示。如果固定某一个 θ 值,则 V 只是R_{ab}和 R_{bc}的函数。取 R_{ab}和 R_{bc}为平面上两个互相垂直的坐标轴,$V(R_{ab},R_{bc})$为垂直于平面的坐标轴,对某一个固定 θ 值作三维图,可得如图 10-3 所示的 $\theta=180°$的势能面。势能面是一个高低不平的曲面,其上的每一个点代表某一个相应 R_{ab}和 R_{bc}体系的势能。如果将势能相等的点投射到底平面上,则凡势能相等的点用曲线连起来,这些曲线称为等势能线,如图 10-4 所示,图中的实线是等势能线。每条线上都标有它的 V 值。其他 θ 值也有类似的等势能线图。

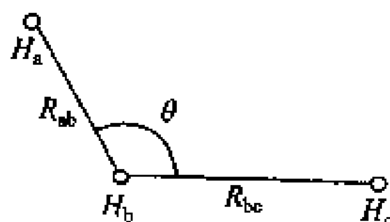


图 10-2　反应 $H+H_2$的变数

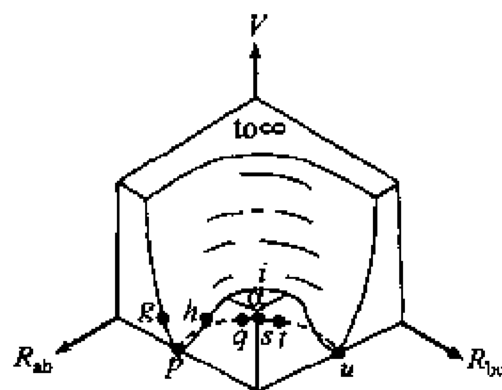


图 10-3　$\theta=180°$的势能面

图10-4中的 p 点表示 R_{bc} 等于 H_2 中的平衡键长(0.74Å)，R_{ab} 值大表示 H_a 原子离 H_bH_c 分子远。p 点相当于反应物 $H_a + H_bH_c$。u 点的 R_{bc} 值大，$R_{ab} = 0.74$Å，相当于产物 $H_{ab} + H_c$。反应物 $H_a + H_bH_c$ 的能量取为零，所以 p 点和 u 点的能量分别等于零。

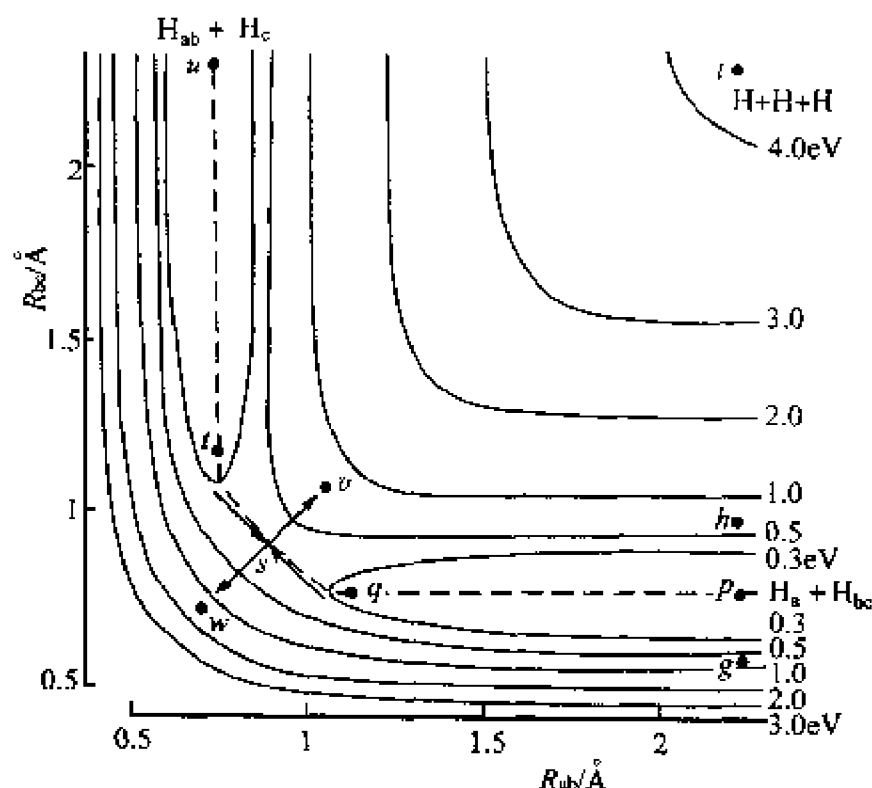


图10-4 反应 $H + H_2$ 的 $\theta = 180°$ 等势能线图

i 点表示 R_{ab} 和 R_{bc} 都很大，相当于三个完全分开的H原子：$H_a + H_b + H_c$。i 点四周的区域近于一个平台，这表明改变 R_{ab} 和 R_{bc}，对 V 的影响不太大。i 点的位能是4.75eV(458.15kJ·mol^{-1})，高于 p 点的位能，它是 H_2 的平衡离解能 D_e。i 点四周的区域对反应 $H_a + H_bH_c \longrightarrow H_aH_b + H_c$ 不适用，它是三分子反应 $H + H + H \longrightarrow H_2 + H$ 的反应物区。

在 g、p 和 h 点的连结线上，H_a 和 H_bH_c 分子之间的距离 R_{ab} 固定不变，但 H_bH_c 分子中的 R_{bc} 却不同，这就形成 H_2 的基态双原子势能曲线，如图10-3中 gph 曲线所示。从 p 到 g 或从 p 到 h，V 都是增加的，所以 p 处于能谷。u 处于 p 右边的另一个能谷。

10.2.1.2 反应坐标

势能面上连结反应物(p 点)和产物(u 点)的最低势能途径是 $pqstu$(图10-4中的虚线所示)(minimum energy path)。这是一条能量最低的途径，从能量的观点看，化学反应应该大致循着这条途径进行。这条途径称为反应坐标。图10-5表示反应坐标上某些点的超分子 H_3 的构型。在 q 点上，H_a 原子已经靠近 H_bH_c 分子，键长 R_{bc} 已被拉长，表示 $H_b—H_c$ 键已被削弱。在 s 点上 $R_{ab} = R_{bc}$，表示 $H_a—H_b$

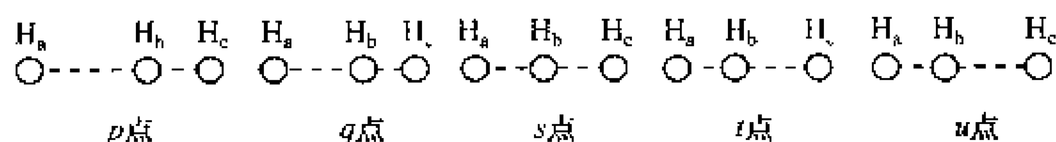


图 10-5　最低势能途径上某些点的超分子 H_3 的构型

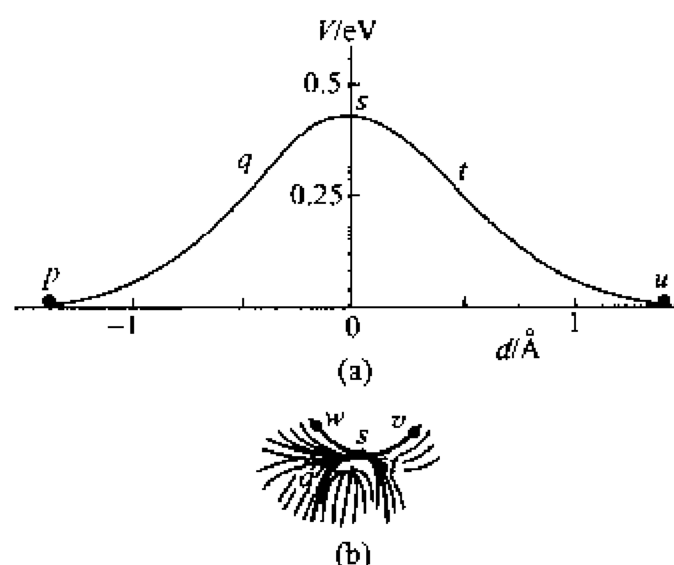


图 10-6
(a) 最低势能途径上势能变化
(b) 鞍点 s 四周的势能面

键已形成一半，H_b—H_c 键已断开一半。在 t 点上，H_c 原子已从新形成的 H_aH_b 分子开始脱离。u 点表示反应已完成。沿最低势能途径，势能从 p 开始增加，经 q 到达 s 为最大，然后开始降低，经 t 到达 u 为最小。如图 10-4 中箭头方向所示，箭头方向表示势能的增加。图 10-6(a)表示最低势能途径上的势能变化。s 点是最低势能途径上的最高点，称为鞍点(saddle point)，因为 s 点四周的势能面的形状像马鞍形如图 10-6(b)。$V_s < V_v$，$V_s < V_w$，但是 $V_s > V_q$，$V_s > V_t$。s 点的区域是从反应物能谷 p 点到产物能谷 u 点的捷径的最容易跨越处。从 p 点到 s 点的势能升高是从零逐渐升至 0.4eV(41.8kJ·mol^{-1})，而 i 点的势能是 4.75eV (458.15kJ·mol^{-1})。

10.2.1.3　过渡状态

$\theta = 180°$在能量上是最有利的角度，所以 s 点($\theta = 180°$)是不同 θ 值和 vsw 曲线上的最低能量处。s 点上的超分子构型称为过渡状态(transition state)。对于 $H + H_2$来说，过渡状态是线型对称的，每一个 H—H 距离等于 0.93Å(H_2 分子中的平衡键长 $R = 0.74$Å)。过渡状态与反应物(忽略零点振动能)之间的势能差称为势垒高 ε_b(barrier height)，即 $\varepsilon_b \equiv V_s - V_p$。对于 $H + H_2$ 来说，量子力学从头计算给出 $\varepsilon_b \approx 0.425$eV 和 $E_b \equiv L\varepsilon_b \approx 41.0 \pm 1.26$kJ·mol^{-1}。由下面可知势垒高 E_b 近似地(但并非绝对地)等于反应的活化能 E_a。

"过渡状态"一词不能理解成 s 点上的超分子具有任何稳定性。过渡状态仅是在连续进行的反应途径中从反应物到产物所经过的一个特殊点。反应 $H_a + H_bH_c \longrightarrow H_aH_b + H_c$ 的势垒高为 41.8kJ·mol^{-1}，它远远小于断开 H_2 中 H—H 键($H_2 \longrightarrow 2H$)所需的能量 460.24kJ·mol^{-1}。一般来说，实验测得的双分子反应的活化能只是完全断开有关化学键所需能量的一小部分。这是因为形成新化学键同时可以抵消一部分断开旧化学键所需的能量。H_a—H_b 键是随着 H_b—H_c 键的断裂而形成的，即旧键的断

裂和新键的形成是同时进行的。若没有新化学键的形成，则活化能 E_a 将是十分大的。因此，如果产物中没有新化学键形成，则单分子分解反应的 E_a 较大，大致等于断开键的所需能量。

基元反应的速率常数和详细机理与整个势能面的形状有关。但是，如果势垒高和过渡状态的结构已经知道的话，则基元反应的主要特征就可以确定。因为势垒高和活化能相差不大，所以低势垒高的反应较快，而高势垒高的反应较慢。过渡状态出现在反应物和产物之间的最低能量途径上的最高点。相对于反应物的过渡状态的能量决定势垒高，过渡状态的几何结构决定产物的立体化学。例如，基元双分子反应 $I^- + CRR'R''Br \longrightarrow CRR'R''I + Br^-$（在有机化学中称为 S_N2 反应，双分子亲核取代反应），I^- 进攻烷基溴，可以发生在分子中的 Br 的同一面，也可以发生在 Br 的对面（图 10－7）。两种进攻方式所形成的过渡状态如图中的大括号内所示（过渡状态不是反应中间物，只是连续反应途径中的一个点）。两种进攻方式所形成的产物互为镜像。

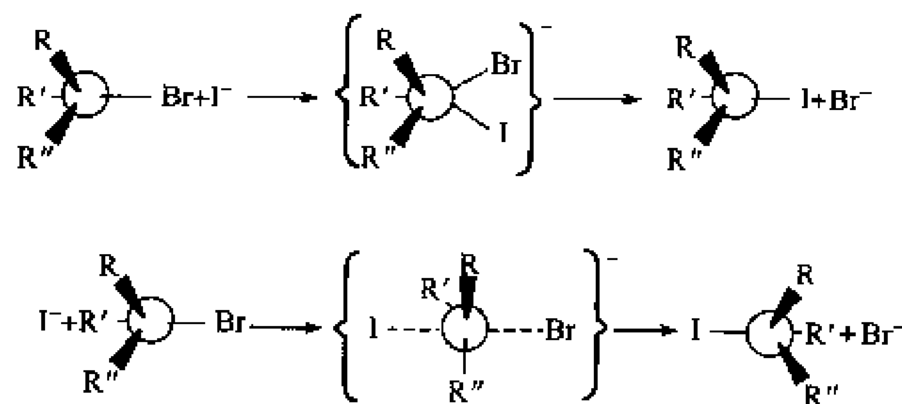


图 10－7 反应 $I^- + RR'R''CBr \longrightarrow RR'R''CI + Br^-$ 的两种可能机理

10.2.2 过渡状态理论速率常数的统计力学表达式

10.2.2.1 过渡状态理论的基本假设

活化络合物理论或过渡状态理论是一个简单而近似的反应速率理论，它是在 1930 年由 Pelzer-Wigner，Evans-Polanyi 和 Eyring 等人发展起来的。活化络合物理论不需要全部反应体系内的势能面，而只需知道反应物区和过渡状态区的势能面。由图 10－4 可知，反应的势能面有反应物区和产物区，两者被势垒分隔开。活化络合物理论在反应物区和产物区之间选取一个临界分界面（critical dividing surface），并假定所有超分子跨过此界面后就变成产物分子。此临界分界面通过势能面的鞍点 s。H_3 等势能线图（图 10－4）上的临界分界"面"是一条直线，此直线起始于原点，通过 v、s 和 w 各点后延伸到 H＋H＋H 区内 i 点。大多数超分子在跨越临界分界线时离鞍点 s 不远。

过渡状态理论(或称活化络合物理论)的基本假设是:(1)所有超分子只要由反应物一侧跨越分界面后就变成产物分子。这个假设是合理的,因为超分子一旦跨越临界分界面后,它是顺下坡路到达产物区的。超分子又可称为活化络合物,因此,反应速率就等于活化络合物越过分界面的速率。(2)在反应中反应物分子遵守 Boltzmann 能量分布定律。这个假设也被应用在碰撞理论中,一般也是合理的。(3)由反应物一侧跨越临界分界面的超分子也处于反应体系温度下的 Bolfgmann 能量分布中。因为超分子是由反应物分子碰撞形成的,反应物分子遵守 Bolfgmann 能量分布,所以这个假设也是合理的。

一个给定的活化络合物只是瞬间存在的,并非真正来回重复振动于"平衡"结构之间。因为超分子在不同点跨越临界分界面,所以任何给定活化络合物可以认为处于振动状态,此振动状态相当于跨越临界分界面上的点。活化络合物理论认为这些振动状态符合于 Boltzmann 分布。"过渡状态"一词常常用作"活化络合物"的同义词,但是最好还是将"过渡状态"定义为鞍点构型,即活化络合物的"平衡"构型。

10.2.2.2　速率常数 k 的理论表达式的推导

设有基元理想气体反应



$$A + B + \cdots \longrightarrow D + E + \cdots$$

用符合 $X_f^{\neq}$ 代表活化络合物,将基元反应 $A+B+\cdots\longrightarrow D+E+\cdots$写成



$$A + B + \cdots \longrightarrow \{X_f^{\neq}\} \longrightarrow D + E + \cdots$$

$\{X_f^{\neq}\}$表示活化络合物不是一种稳定物质或反应中间物,仅仅是基元反应中从反应物变到产物的均匀连续过程中的一个状态。下标"f"表示从反应物到产物的正向(forward)反应中跨越临界分界面的活化络合物。如果在体系中发生逆反应 $D+E+\cdots\longrightarrow A+B+\cdots$,则也存在逆向(back)反应中跨越临界分界面的活化络合物$\{X_b^{\neq}\}$,此处仅考虑正反应的速率常数。

活化络合物理论认为反应物 A、B…和活化络合物 $X_f^{\neq}$ 遵守 Boltzmann 分布。当物质 A、B…和活化络合物 $X_f^{\neq}$ 根据 Boltzmann 分布定律处于它们的热平衡状态,根据式(8-62),则有

$$\frac{N_f^{\neq}}{N_A N_B \cdots} = \frac{q^{\neq}}{q_A q_B \cdots}\exp(\quad \Delta^{\neq}\varepsilon_0/k_B T) \tag{10-18}$$

式中 $N_f^{\neq}$、N_A、N_B…分别是 $X_f^{\neq}$、A、B…的分子数;$q^{\neq}$、q_A、q_B…分别是 $X_f^{\neq}$、A、B…的分子配分函数;$\Delta^{\neq}\varepsilon_0 \equiv \varepsilon_0(X^{\neq}) - \varepsilon_0(A) - \varepsilon_0(B) - \cdots$是处于其最低能级的 $X_f^{\neq}$ 的能量与处于它们的最低能级的反应物 A、B…的能量之差。$\Delta^{\neq}\varepsilon_0$ 与 ε_b 稍有差异(图10-8),这是由于考虑了 $X_f^{\neq}$、A、B…的零点振动能的不同。

$\Delta^{\neq}\varepsilon_0=\varepsilon_b+$活化络合物分了的零点能－反应物分子的零点能

$\Delta^{\neq}E_0=L\Delta^{\neq}\varepsilon_0=E_b+$活化络合物的摩尔零点能－反应物的摩尔零点能

式中 $\Delta^{\neq}E_0$ 可称为零点摩尔活化能。

将式(10－18)中的每一个 N 除以 LV 后就变为物质的量浓度,并定义 K_f 为

$$K_f=\frac{[X_f^{\neq}]}{[A][B]\cdots}=\frac{q^{\neq}/LV}{(q_A/LV)(q_B/LV)\cdots}\exp(-\Delta^{\neq}\varepsilon_0/k_BT) \quad (10-19)$$

式中 K_f 似乎是一个平衡常数。通常说活化络合物理论假定活化络合物与反应物处于平衡,这种说法不甚恰当。“平衡”一词表示 $X_f^{\neq}$ 分子一瞬间存在,然后有一部分变为产物,另一部分变回到反应物,但是这种情况是不会发生的。符号 $X_f^{\neq}$ 代表从反应物一侧跨越临界分界面的超分子,并假定这些超分子总是能形成产物分子。这种假定是合理的,在低能量碰撞中所形成的超分子只爬到势垒高的一部分,没有跨越势垒,又滚回到反应物分子,这种超分子不是活化络合物,因为它们没有到达临界分界面。活化络合物与反应物不是真正处于化学平衡,而假定它与反应体系处于热平衡。

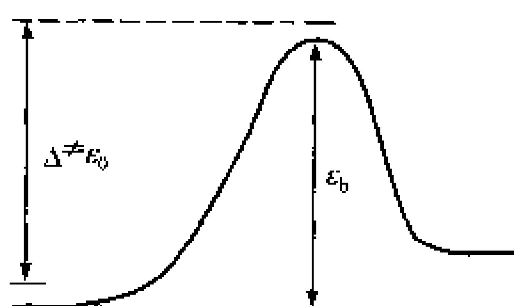


图10－8 ε_b 与 $\Delta\varepsilon_0^{\neq}$ 的关系

活化络合物分子的配分函数 $q^{\neq}$ 是各种运动形式配分函数的乘积

$$q^{\neq}=q_t^{\neq}q_r^{\neq}q_v^{\neq}q_e^{\neq} \quad (10-20)$$

若活化络合物分子为线形构型,则有三个平动自由度,2个转动自由度,$(3n-5)$个振动自由度。n 是活化络合物分子所含原子的数目,式(10－20)可表示为

$$q^{\neq}=(f_t^{\neq})^3(f_r^{\neq})^2\left(\prod_{v=1}^{3n-5}f_v^{\neq}\right)q_e^{\neq} \quad (10-21)$$

若活化络合物分子为非线型构型,式(10－20)可表示为

$$q^{\neq}=(f_t^{\neq})^3(f_r^{\neq})^3\left(\prod_{v=1}^{3n-6}f_v^{\neq}\right)q_e^{\neq} \quad (10-22)$$

式中的 $f_v^{\neq}$ 是每个振动自由度的振动配分函数,可看作是一维谐振子的振动配分函数。在$(3n-5)$个或$(3n-6)$个振动自由度中,有一个是沿着反应坐标方向的振动自由度,它是一个如图10－9所示的不对称伸缩振动。这个振动很特殊,由于活化络合物处在反应坐标的势能极大点上,循着反应坐标方向的任何原子间距离的改变将引起势能的降低,而使活化络合物分子分解为产物分子,这是一个频率极低的松弛振动,它的振动频率就是活化络合物分子的分解频率 ν。这一沿反应坐标方向振动的配分函数 f_{rc} 仍可表示为一维谐振子的配分函数

$$f_{rc}=\frac{1}{1-\exp(-h\nu/k_BT)}$$

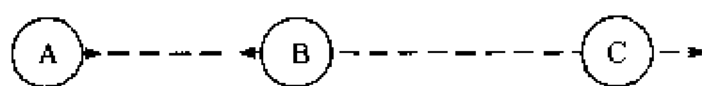


图 10 - 9　沿着反应坐标的振动

由于 ν 很小，一般均满足 $h\nu \ll k_B T$，则上式变为

$$f_{rc} = \frac{k_B T}{h\nu} \tag{10-23}$$

将式(10 - 23)代入式(10 - 21)或式(10 - 22)可得

$$q^{\neq} = \frac{k_B T}{h\nu} q^{\neq'} \tag{10-23'}$$

对线形构型络合物分子，

$$q^{\neq'} = (f_t^{\neq})^3 (f_r^{\neq})^2 \left(\prod_{v=1}^{3n-6} f_v^{\neq} \right) q_e^{\neq} \tag{10-24}$$

对非线形构型络合物分子，

$$q^{\neq'} = (f_t^{\neq})^3 (f_r^{\neq})^3 \left(\prod_{v=1}^{3n-7} f_v^{\neq} \right) q_e^{\neq} \tag{10-25}$$

根据过渡状态理论的基本假设(a)，反应速率就等于活化络合物的分解速率

$$r = \nu[X_f^{\neq}]$$

将式(10 - 19)和式(10 - 23′)代入得

$$r = \nu K_f[A][B]\cdots = \nu \left\{ \frac{k_B T}{h\nu} \right\} \frac{(q^{\neq'}/LV)}{(q_A/LV)(q_B/LV)\cdots} \times e^{-\frac{\Delta^{\neq}\varepsilon_0}{kT}} [A][B]\cdots$$

$$= \frac{k_B T}{h} \frac{(q^{\neq'}/LV)}{(q_A/LV)(q_B/LV)\cdots} e^{-\frac{\Delta^{\neq}E_0}{RT}} [A][B]\cdots \tag{10-26}$$

与基元反应速率方程

$$r = k[A][B]\cdots$$

相比较，得到

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{(q^{\neq'}/LV)}{(q_A/LV)(q_B/LV)\cdots} e^{-\frac{\Delta^{\neq}E_0}{RT}} \tag{10-27}$$

式(10 - 27)就是理想气体基元反应速率常数的活化络合物理论的统计力学表达式。

由上式可知，从原则上讲只要知道分子性质，应用统计热力学方法求出分子的配分函数，即可计算出速率常数 k 的理论值而不依赖于化学动力学的数据，这就是过渡状态理论又被称为绝对反应速率理论的缘故。为了计算 $q^{\neq'} = q_t^{\neq} q_r^{\neq} q_v^{\neq} q_e^{\neq}$，需要知道活化络合物的质量(为了计算 $q_t^{\neq}$)、平衡结构(为了计算 $q_r^{\neq}$

中的转动惯量)、振动频率和基态电子能级上的简并度,但目前还不可能获得过渡状态的光谱数据。如果已知活化络合物区的势能面,就可以由鞍点位置求得平衡结构。由势能 V 对振动坐标的二阶导数求出力常数,即可求得振动频率。由势垒高 ε_b 和振动频率(为校正零点振动能)即可求出 $\Delta^{\neq}\varepsilon_0$。但是目前准确计算势能面还是比较困难的。

对于某些特殊类型的反应,式(10-27)需加以修正,即式中(需乘)一系数 κ,κ 称为过渡系数(fransmission coefficient)或称传递系数。此时式(10-27)变为

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q^{\neq'}/(LV)}{(q_A/LV)(q_B/LV)\cdots} e^{-\frac{\Delta^{\neq} E_0}{RT}} \qquad (10-28)$$

κ 一般小于 1,有时也可以大于 1,通常在 0~1 之间,在动力学处理中一般都近似取 $\kappa=1$。κ 小于 1 是由于势能面的特殊形状决定的,由于一些复杂因素,偶尔会使沿反应坐标方向的某次不对称伸缩振动不能分解为产物。对于无第三体参加的自由原子复合反应,因为能量传不出去而易于返回,其 κ 很小。κ 大于 1 是由于量子力学中的隧道效应,即粒子的能量低于势垒时也可能出现在势垒另一边,对于轻原子为 H 参加的反应,隧道效应较为显著。

10.2.3 过渡状态理论与刚球碰撞理论的比较

10.2.3.1 与碰撞理论公式的比较

对于双分子反应 A+B ⟶ 产物来说,假定不考虑碰撞分子的内部结构,将它们当作半径为 r_A 和 r_B 的刚球来处理,则反应物 A 和 B 的配分函数分别为

$$q_A = q_{t,A} \qquad q_A/V = (2\pi m_A k_B T/h^2)^{3/2}$$

$$q_B = q_{t,B} \qquad q_B/V = (2\pi m_B k_B T/h^2)^{3/2}$$

过渡状态的最合理选取是两个刚球的接触状态。一个普通双原子分子具有一个振动自由度,所以"双原子"活化络合物的振动自由度为零,因为反应坐标取代了一个振动。质量为 m_A 和 m_B 的刚球在过渡状态中的球心距离为(r_A+r_B),惯性动量 $I=\mu(r_A+r_B)^2$,这里约化质量 $\mu=\frac{m_A m_B}{m_B+m_A}$。活化络合物的配分函数为

$$\frac{q^{\neq'}}{V} = \frac{q_t^{\neq}}{V} q_r^{\neq} = \left[\frac{2\pi(m_A+m_B)k_B T}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}} 8\pi^2 \frac{m_A m_B}{m_A+m_B}(r_A+r_B)^2 \frac{k_B T}{h^2}$$

(10-29)

将式(10-29)代入式(10-27)中得

$$k = L\pi(r_A+r_B)^2 \left[\frac{8k_B T}{\pi}\left(\frac{m_A+m_B}{m_A m_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta^{\neq}\varepsilon_0/k_B T) \qquad (10-30)$$

如果用阈能 $\varepsilon_{thr}=E_{thr}/L$ 代替 $\Delta^{\neq}\varepsilon_0$,则式(10-30)与刚球碰撞理论公式(10-10)相当。因此,当不考虑分子结构时,活化络合物理论就成为刚球碰撞理论。

10.2.3.2　E_b、$\Delta^{\neq}E_0$、E_c、E_a 之间的关系

为了研究温度对速率常数的影响,必须考虑配分函数与温度的关系。根据分子配分函数的表达式知

$$q_t \propto T^{\frac{3}{2}} \quad q_{r,lin} \propto T \quad q_{r,nonlin} \propto T^{\frac{3}{2}} \quad q_e \propto T^0$$

振动配分函数 q_v 与温度的关系没有这样简单。当温度为 $k_BT \ll h\nu$ 时,$q_v=1=T^0$。当温度为 $k_BT \gg h\nu$ 时,$q_v \propto T^s$(s 是分子的振动自由度的数目)。当温度在中等温度范围内时,$q_v \propto T^b$(b 是在 $0\sim s$ 之间)。对于大多数振动来说,只有当温度十分高时,才能满足 ν 很大时 $k_BT \gg h\nu$ 条件。对于中等温度来说

$$q_v \propto T^{\alpha} \quad \left(0<\alpha<\frac{1}{2}s\right)$$

在一定温度范围内,式(10-27)中的每一个 q_v 将有一个近于常数的 α 值。因此

$$k \approx CT^m \exp(-\Delta^{\neq}E_0/RT) \tag{10-31}$$

式中 C 和 m 是常数,$\Delta^{\neq}E_0=L\Delta^{\neq}\varepsilon_0$。利用式(10-27)中的各配分函数与温度的关系因子,可以确定 m 值的范围。对原子和分子间的双分子气相反应来说,m 值一般在 $-0.5\sim0.5$ 之间;对两个分子间的双分子气相反应来说,m 值一般在 $-2\sim0.5$ 之间。

$$E_a \equiv RT^2 \mathrm{d}\ln k/\mathrm{d}T$$

式(10-31)取对数并微分,可得

$$E_a=\Delta^{\neq}E_0+mRT \tag{10-32}$$

因为 m 可以小于零,等于零或大于零,所以 E_a 也可以小于、等于或大于 $\Delta^{\neq}E_0$。$\Delta^{\neq}E_0$ 与势垒高之差(ΔZPE)是活化络合物形成时零点振动能的改变。因为 ΔZPE 可以小于零、等于零或大于零,所以 E_a 也可以小于、等于或大于 E_b。

Arrhenius 指前因子 $A \equiv k\exp(E_a/RT)$,利用式(10-32)、式(10-31)和式(10-27),可得

$$A=\frac{k_BTe^m}{h}\frac{q^{\neq\prime}/LV}{(q_A/LV)(q_B/LV)\cdots} \approx Ce^mT^m \tag{10-33}$$

如果 $q^{\neq\prime}$ 为已知,则可求算 m。

综上所述,我们共有四个物理量,即活化能 E_a、阈能 E_{thr}、势垒高 E_b 和 $\Delta^{\neq}E_0$(也有人称之为"零点活化能")。这四个物理量并非完全等同。E_a 是宏观量,具有统计平均含意,是两种平均能量之差,与温度有关。E_{thr} 是刚球碰撞理论提出来的分子水平的微观量,是 1mol 能起反应的分子的最低能量,不是能量的差值,它与温

度无关。

$$E_a = \langle E_T^* \rangle - \langle E_T \rangle = E_{thr} + \frac{1}{2}RT$$

E_b 和 $\Delta^{\neq}E_0$ 都是活化络合物理论提出来的分子水平的微观量，是势能面上沿着最低位能途径上过渡状态与反应物分子之间的势能差，两者的区别在于，E_b 是不考虑零点振动能的改变，而 $\Delta^{\neq}E_0$ 考虑零点振动能的改变，它们都与温度无关。

$$\Delta^{\neq}E_0 - E_b = \Delta ZPE = L\left(\frac{1}{2}h\nu_0^{\neq} - \frac{1}{2}h\nu_0\right)$$

$$E_a = \Delta^{\neq}E_0 + mRT \qquad (10-34)$$

只有当 $E_{thr} \gg \frac{1}{2}RT$ 或 $\Delta^{\neq}E_0 \gg mRT$ 时，RT 项才可忽略不计，$E_a \approx E_{thr}$，$E_a \approx \Delta^{\neq}E_0$；也只有在此时，才可认为 E_a 与温度无关。

10.2.3.3　由过渡状态理论估算指前因子和方位因子

根据式(10-33)，若能准确求出 m 值及反应物分子、活化络合物分子的配分函数，就能求得指前因子 A，但这样做十分困难，通常是进行粗略的估算。对于双分子气相反应，可以近似地认为 $m=0$，则式(10-33)可表示为

$$A \approx \frac{k_B T}{h}\frac{q^{\neq\prime}/(LV)}{(q_A/(LV))(q_B/(LV))} \qquad (10-35)$$

以反应 $A+B \longrightarrow AB^{\neq} \longrightarrow$ 产物为例。设 A 与 B 各为含有 N_A 与 N_B 个原子的非线形理想气体分子，$AB^{\neq}$ 为含有 (N_A+N_B) 个原子的非线形络合物分子。以 f_t' 表示每一个平动自由度上单位体积的配分函数，在电子运动都在基态且电子基态 $g_{e,0}=1$ 的条件下，式(10-35)变为

$$A \approx \frac{Lk_B T}{h} \cdot \frac{(f_t'^3 f_r^3 f_v^{3(N_A+N_B)-7})^{\neq}}{(f_t'^3 f_r^3 f_v^{3N_A-6})_A (f_t'^3 f_r^3 f_v^{3N_B-6})_B} \qquad (10-36)$$

由于不同的分子的 f_t'、f_r、f_v 的数量级分别相同，故可以略去分子的不同。式(10-36)变为

$$A \approx \frac{Lk_B T}{h} \cdot \frac{f_v^5}{f_t'^3 f_r^3} = 10^3 LP(r_A + r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = PA' \qquad (10-37)$$

若不考虑分子的内部结构，把 A，B 当作硬球，只有平动，活化络合物分子为双原子分子，仅有的一个振动自由度沿反应坐标方向使活化络合物分解，此时过渡状态理论的结果与碰撞理论结果相同，方位因子 $P=1$，式(10-35)变为

$$A' \approx \frac{Lk_B T}{h} \cdot \frac{f_t'^3 \cdot f_r^2 \cdot f_v^0}{f_t'^3 \cdot f_t'^3} = \frac{Lk_B T}{h}\frac{f_r^2}{f_t'^3} = 10^3 L(r_A + r_B)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (10-38)$$

这样,考虑分子结构的式(10-37)与硬球模型的式(10-38)之比即为方位因子 P

$$P=\frac{A}{A'}\approx\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$$

在常温时,f_v 的数量级为 10,f_r 的数量级为 100,则 P 的数量级为 10^{-5}。这个结果与实验结果符合。由上可看出,在活化能相同的情况下,两个复杂分子的反应要比两个简单分子的慢得多。此外,过渡状态理论关于 P 因子的引入要比刚球碰撞理论自然。

10.2.4 过渡状态理论速率常数的热力学表达式

10.2.4.1 速率常数的热力学表达式

由统计力学可导出理想气体反应的浓度平衡常数为

$$K_c=\prod_B(c_B)^{\nu_B}=\exp\left[\frac{-\Delta_r U_m^{\ominus}(0K)}{RT}\right]\prod_B\left(\frac{q_B}{LV}\right)^{\nu_B}\qquad(10-39)$$

速率常数的统计力学表达式(10-27)中除去 k_BT/h 的其余部分与平衡常数相似,惟一差别是 $q^{\neq'}$ 不是活化络合物的全配分函数,而是不包含反应坐标方向的振动配分函数 f_{rc}。因此,习惯上定义 $K_c^{\neq}$ 为

$$K_c^{\neq}=\frac{q^{\neq'}/(LV)}{(q_A/LV)(q_B/LV)\cdots}\exp(-\Delta^{\neq}E_0/RT)\qquad(10-40)$$

与式(10-19)相比可知,$K_c^{\neq}\neq[X_f^{\neq}]/[A][B]\cdots$。将式(10-40)与式(10-26)相比可得 $K_c^{\neq}=(h\nu/k_BT)K_f$。将式(10-40)代入式(10-27)得到

$$k=\frac{k_BT}{h}K_c^{\neq}\qquad(10-41)$$

从化学平衡一章已知

$$\Delta_r G_{m,c}^{\ominus}=-RT\ln K_c^{\ominus}=-RT\ln\prod_B\left(\frac{c_B}{c^{\ominus}}\right)^{\nu_B}\qquad(10-42)$$

与式(10-39)相比得

$$K_c=K_c^{\ominus}(c^{\ominus})^{\sum_B\nu_B}\qquad(10-43)$$

对于过程 $A+B+\cdots\longrightarrow[X^{\neq}]$ 来说,$\nu_{X^{\neq}}=1$,$(\nu_A+\nu_B)=-n$,则 $\sum_B\nu_B=1-n$,这里 n 为反应分子数。与 $\Delta_r G_{m,c}^{\ominus}$ 相似,我们定义标准活化吉氏自由能 $\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus}$ 为

$$\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus}=-RT\ln K_c^{\ominus\neq}\qquad(10-44)$$

将式(10-43)和式(10-44)代入式(10-41)得

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp(-\Delta^{\neq} G_{m,c}^\ominus/RT) \tag{10-45}$$

式(10-45)就是活化络合物理论速率常数的热力学公式。

同样定义理想气体反应的 $K_p^{\ominus\neq}$ 和 $\Delta^{\neq}H^\ominus$ 为

$$K_p^{\ominus\neq} \equiv K_c^{\ominus\neq}(RTc^\ominus/p^\ominus)^{1-n} \tag{10-46}$$

$$\Delta^{\neq} H_c^\ominus = \Delta^{\neq} H_m^\ominus \equiv RT^2 \mathrm{d}\ln K_p^{\ominus\neq}/\mathrm{d}T \tag{10-47}$$

因为理想气体的焓 H 只与 T 有关，所以标准活化焓 $\Delta^{\neq} H_m^\ominus$ 与标准态是 $p^\ominus = 10^5$pa 或 $c^\ominus = 1\mathrm{mol/dm^3}$ 无关，即 $\Delta^{\neq}H^\ominus = \Delta^{\neq}H_{m,c}^\ominus = \Delta^{\neq}H_p^\ominus$。又根据

$$\Delta^{\neq} G_{m,c}^\ominus = \Delta^{\neq} H_{m,c}^\ominus - T\Delta^{\neq} S_{m,c}^\ominus \tag{10-48}$$

将式(10-48)代入式(10-45)得

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp(\Delta^{\neq} S_{m,c}^\ominus/R)\exp(-\Delta^{\neq} H_{m,c}^\ominus/RT) \tag{10-49}$$

式(10-49)就是人们经常用来求活化参数的 Eyring 公式。以 $\ln(k/T)$ 对 $1/T$ 作图即可求得活化参数 $\Delta^{\neq}H_{m,c}^\ominus$ 和 $\Delta^{\neq}S_{m,c}^\ominus$(将 $\Delta^{\neq}H_{m,c}^\ominus$ 和 $\Delta^{\neq}S_{m,c}^\ominus$ 视为与温度无关的常数)。

$\Delta^{\neq}G_{m,c}^\ominus$、$\Delta^{\neq}H_{m,c}^\ominus$ 和 $\Delta^{\neq}S_{m,c}^\ominus$ 的物理意义是温度为 T，处于其标准态($c^\ominus = 1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$)的 1mol 活化络合物 $X_f^{\neq}$，由温度为 T 单独处于其标准态($c^\ominus = 1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$)的纯反应物形成时的 G、H 和 S 的改变。即是由反应物生成活化络合物时的标准摩尔 Gibbs 函数变、标准摩尔焓变和标准摩尔熵变。常简称为活化 Gibbs 函数、活化焓和活化熵，并分别以符号 $\Delta^{\neq}G_m$、$\Delta^{\neq}H_m$ 和 $\Delta^{\neq}S_m$ 表示之。

要特别指出，$K_c^{\neq}$、$\Delta^{\neq}G_m$、$\Delta^{\neq}H_m$ 和 $\Delta^{\neq}S_m$ 并不是通常的热力学量，因为在活化过程中去掉了一个自由度。在用统计力学计算这些物理量时，要用配分函数 $q^{\neq'}$ 代替 $q^{\neq}$($q^{\neq'} = q^{\neq}/q_{rc}$)。

从式(10-49)还可看出，反应速率不仅决定于活化焓，还与活化熵有关，而这两者对速率常数的影响刚好相反。这就是为什么有的反应虽然活化焓很大却能以较快的速率进行的缘故，因其活化熵很大。当然，也有些反应虽然活化焓很小，但只要活化熵是一个很小的负数，其反应速率也可能很小。式(10-49)适用于气体、液体、固体及溶液中任何形式的基元反应。

10.2.4.2 Arrhenius 活化能 E_a 与活化焓 $\Delta^{\neq}H_{m,c}^\ominus$ 及活化内能 $\Delta^{\neq}U_{m,c}^\ominus$ 之间的关系

应用式(10-41)和式(10-43)可得到

$$k = \frac{RT}{h}(c^\ominus)^{1-n}K_c^{\ominus\neq} \tag{10-50}$$

$$(E_a)_V = RT^2\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_V = RT^2\left[\left(\frac{\partial \ln K_c^{\ominus\neq}}{\partial T}\right)_V + \frac{1}{T}\right]$$

根据平衡常数与温度的 van't Hoff 公式,应有

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^{\ominus\neq}}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta^{\neq} U_{m,c}^{\ominus}}{RT^2}$$

代入上式得

$$(E_a)_V = \Delta^{\neq} U_{m,c}^{\ominus} + RT \tag{10-51}$$

根据 $\Delta^{\neq} H_{m,c}^{\ominus} = \Delta^{\neq} U_{m,c}^{\ominus} + \sum_B \nu_B RT = \Delta^{\neq} U_{m,c}^{\ominus} + (1-n)RT$,代入上式得

$$(E_a)_V = \Delta^{\neq} H_{m,c}^{\ominus} + nRT \tag{10-52}$$

式中$(E_a)_V$是恒容反应的实验活化能,n 是理想气体基元反应的反应分子数。

对于液相或固相反应

$$\Delta^{\neq} U_{m,c}^{\ominus} = \Delta^{\neq} H_{m,c}^{\ominus} - \Delta(p^{\ominus} V) \approx \Delta^{\neq} H_{m,c}^{\ominus}, (E_a)_V = \Delta^{\neq} H_{m,c}^{\ominus} + RT \tag{10-53}$$

如果是恒压反应,则实验活化能$(E_a)_p$为

$$(E_a)_p = RT^2\left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial T}\right) \tag{10-54}$$

对于理想气体基元反应,压力速率常数 k_p 的表达式如下

$$r = \frac{1}{\nu_B}\frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{1}{RT}\frac{dp_B}{dt} = kc_B^n = k(RT)^n p_B^n$$

令

$$r' = \frac{1}{\nu_B}\frac{dp_B}{dt} = k(RT)^{1-n} p_B{}^n = k_p p_B^n$$

则

$$k_p = k(RT)^{1-n} = \frac{kT}{h}K_c^{\neq}(RT)^{1-n} \tag{10-55}$$

而

$$K_c^{\neq} = K_p^{\neq}(RT)^{-\sum_B \nu_B} = K_p^{\neq}(RT)^{-(1-n)} \tag{10-56}$$

$$K_p^{\neq} = K_p^{\ominus\neq}(p^{\ominus})^{\sum_B \nu_B} = K_p^{\ominus\neq}(p^{\ominus})^{1-n} \tag{10-57}$$

将式(10-56)和式(10-57)代入式(10-55)得

$$k_p = \frac{k_B T}{h}(p^{\ominus})^{1-n} K_p^{\ominus\neq} \tag{10-58}$$

同理有

$$\Delta^{\neq} G_{m,p}^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus\neq}$$

$$\Delta^{\neq} G_{m,p}^{\ominus} = \Delta^{\neq} H_{m,p}^{\ominus} - T\Delta^{\neq} S_{m,p}^{\ominus}$$

代入式(10-58)得

$$k_p = \frac{k_B T}{h}(p^\ominus)^{1-n}\exp(\Delta^{\neq} S^\ominus_{m,p}/R)\exp(-\Delta^{\neq} H^\ominus_{m,p}/RT) \quad (10-59)$$

式中所选取的标准态为 $p^\ominus = 10^5 Pa$。

将式(10－58)代入式(10－54)得

$$(E_a)_p = RT^2\left[\left(\frac{\partial \ln K_p^{\ominus\neq}}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{T}\right] = \Delta^{\neq} H^\ominus_{m,p} + RT \quad (10-60)$$

从式(10－52)和式(10－60)可看出,Arrhenius 活化能与活化焓有关,而活化焓又与形成活化络合物过程中旧化学键破坏及新的化学键形成密切相关。而且在反应温度不是太高时,将 E_a 与 $\Delta^{\neq} H^\ominus_m$ 看作近似相等,不致于引起很大的误差。

10.2.4.3　指前因子与活化熵的关系

对于理想气体基元反应,将式(10－52)代入式(10－49)得到

$$k = e^n \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp(\Delta^{\neq} S^\ominus_{m,c}/R)\exp(E_a/RT) \quad (10-61)$$

与 Arrhenius 公式相比可得到指前因子 A 的表达式

$$A = e^n \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp(\Delta^{\neq} S^\ominus_{m,c}/R) \quad (10-62)$$

对于液相或固相的基元反应,将式(10－53)代入式(10－49)得

$$k = e\frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp(\Delta^{\neq} S^\ominus_{m,c}/R)\exp(-E_a/RT) \quad (10-63)$$

同理,与 Arrhenius 公式相比得

$$A = e\frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp(\Delta^{\neq} S^\ominus_{m,c}/R) \quad (10-64)$$

从而可看出,指前因子 A 与生成活化络合物时的熵效应密切相关,即与生成活化络合物过程的构型变化和空间因素有关。根据实验测得不同温度下的速率常数 k_{obs}的表达式,根据经验规则可推测某一反应机理,求得不同温度下的速控步的速率常数 k,利用 Eyring 公式求出速控步的活化焓和活化熵。根据 $\Delta^{\neq} H^\ominus_m$、$\Delta^{\neq} S^\ominus_m$ 的数值大小和符号可以帮助我们验证推测的反应机理是否合理。在有机反应的动力学研究中,S_N2 缔合机理的速控步是缔合,速控步的活化焓比较小,这是因为形成过渡态时旧的化学键不需要完全破坏。而活化熵一般为较大的负值,这是因为过渡态比反应物更为有序,同时物种数减少。当空间因素愈大过渡态愈拥挤时,活化熵愈负。对 S_N1 离解机理,因速控步是反应物的离解,需打断化学键,因此活化焓较大。由于反应物的离解,过渡态比反应物更无序,因此活化熵往往是正值。对于单分子反应,过渡态的构型与反应物类似,故其活化熵值趋于零。

用式(10-62)和式(10-64)作理论的定量计算,首先必须知道过渡态的构型,这就要求有准确、真实的反应势能面。前已提到,对大多数反应来说,在当前还不能完全做到。另一个办法是根据可能的过渡态构型计算 $\Delta^{\neq} S_{m}^{\ominus}$ 并与实验测得的 A 值进行比较。近年来发展的热化学动力学利用大量的官能团的热力学数据,根据推测的过渡态构型,用统计热力学的方法计算 $\Delta^{\neq} S_{m}^{\ominus}$,再结合活化能的估算值来计算基元反应的速率常数。这种方法在某些复杂反应(例如煤的燃烧反应动力学)的处理中获得了一定的成功。

10.3 单分子反应和三分子反应的速率理论

虽然上述过渡状态理论是以双分子反应为例子展开的,但应指出,这个理论能够推广到单分子反应和三分子反应。

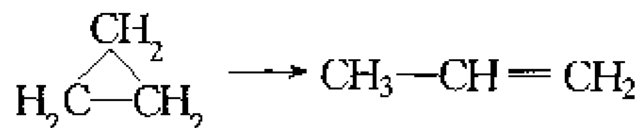
10.3.1 单分子反应

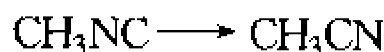
单分子反应有单分子热分解反应 $A \longrightarrow P + Q$,例如



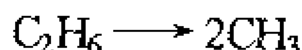
$$C_2H_5F \longrightarrow C_2H_4 + HF$$

以及异构化反应,例如





$$CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$$



$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$$

实验事实表明,在浓度(或压力)较高时,单分子反应遵守一级反应规律

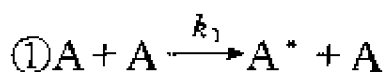
$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_u[A] \tag{10-65}$$

并服从 Arrhenius 公式

$$k_u = k_\infty = A_\infty e^{-\frac{E_\infty}{RT}} \tag{10-66}$$

式中 k_∞、A_∞、E_∞ 分别表示高压极限(或高浓度)条件下的速率常数,指前因子和活化能。实验得到 $A_\infty \approx 10^{13} s^{-1}$,$E_\infty \approx 100 \sim 200 kJ \cdot mol^{-1}$。随着压力降低,速率常数减小,在低压时反应级数由一级变为二级。如何解释这些实验事实呢? 1922 年 F.A.Lindemann 提出了单分子反应理论。1927~1928 年由 Rice、Ramsperger、Kassel 三个人修正了 Lindemann 理论而提出 RRK 理论。1952 年,Marcus 改进了 RRK 理论,把它纳入过渡状态理论的范畴,成为当前与实验事实符合得最好的单分子反应理论,称为 RRKM 理论,下面作简单的介绍。

Lindemann 提出单分子反应 A ⟶ P 如下机理：


①$A + A \xrightarrow{k_1} A^* + A$


②$A^* + A \xrightarrow{k_{-1}} A + A$


③$A^* \xrightarrow{k_2} P$

首先，反应物分子相互碰撞，一个 A 分子的部分动能传给另一个 A 分子，生成高能分子（或称活化分子）A^*，这不是活化络合物，而是处于高振动能级的 A 分子。高能分子 A^* 有两条可能的出路，或者它与另一个 A 分子相碰撞而失去已获得的能量；或者它进行单分子反应生成产物，因此按照第三步

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] \tag{10-67}$$

由于高能分子 A^* 的反应能力很强，可以认为，产生及消失 A^* 的过程速率基本相等，即可按稳态近似处理。

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0$$

由此得到$[A^*]$的稳定浓度为

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \tag{10-68}$$

将式(10-68)代入式(10-67)得

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \tag{10-69}$$

式(10-69)表明，单分子反应没有简单的级数。下面讨论几种情况：

(1) 当浓度或压力较高时，$k_{-1}[A] \gg k_2$，则

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A]$$

表现为一级反应。与式(10-65)相比，得

$$k_u = k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \text{常数} \tag{10-70}$$

对于某些气相反应，在高压下，[A]值很大，分子相互碰撞机会多，去活化反应②的速率很快，可以认为活化反应①与失活反应②基本上处于平衡情况。这时反应③决定了单分子反应的速率，因而反应表现为一级。

(2) 在压力或浓度非常低的极限情况下，可以认为 $k_2 \gg k_{-1}[A]$，则

$$r = k_1[A]^2$$

此时单分子反应表现为二级反应，这也可以理解。低压下分子的浓度很低，相互碰

撞不容易,因而活化过程成了控制步骤,表现为二级反应。

(3) 在高压极限和低压极限之间

若将单分子反应速率常数 k_u 定义为 $k_u=-\dfrac{d[A]}{[A]dt}$,将式(10-69)代入得

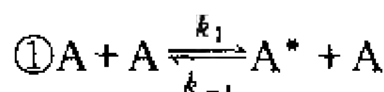
$$k_u=\frac{k_1k_2[A]}{k_{-1}[A]+k_2} \tag{10-71}$$

利用式(10-70)可将式(10-71)表示为

$$\frac{k_u}{k_\infty}=\frac{1}{1+\dfrac{k_2}{k_{-1}p}} \quad 或 \quad \frac{1}{k_u}=\frac{1}{k_\infty}+\frac{1}{k_1p} \tag{10-72}$$

可看出 k_u 不是常数,k_u 随压力 p 的减少而降低,反应级数处于一级和二级的转变过程。这种现象称为单分子反应速率的降变(falling-off)。降变区的存在是 Lindermann 机理的特征,这已被后来(约在 20 世纪 50 年代初)的实验所证实。

Lindermann 单分子理论在定性说明上是成功的,但是在定量上与实验仍有偏差。后来经过不少学者进行修正,目前与实验符合得较好的单分子理论是 RRKM 理论。RRKM 理论把 Lindermann 机理修正为



①$A+A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^*+A$



②$A^* \xrightarrow{k_a} A^{\neq} \xrightarrow{k_b} P$

其中 A、A^* 与 $A^{\neq}$分别为反应物的一般分子、富能的活化分子与过渡状态活化络合物,P 为产物。这机理表示富能分子 A^* 不一定会发生反应,它必须通过分子内能量的重新分布成活化络合物分子 $A^{\neq}$,才可能反应。在活化过程中,为了克服势垒 E_0,消耗了 $E^*-E^{\neq}=E_0$ 的能量。E^* 为富能的活化分子的能量,$E^{\neq}$为过渡态活化络合物分子 $A^{\neq}$的能量。

RRKM 理论的核心是计算富能的活化分子 A^* 的反应速率常数 k_a。认为 k_a 是 E^*的函数,A^* 的能量 E^*越大,能量集中到某一键上的概率越大,反应速率就越快。即 $E^*<E_0$ 时,$k_a=0$;$E^*>E_0$ 时,$k_a=k_a(E^*)$。在反应②达到稳定态时

$$\frac{d[A^{\neq}]}{dt}=k_a(E^*)[A^*]-k_b[A^{\neq}]=0$$

则

$$k_a(E^*)=\frac{k_b[A^{\neq}]}{[A^*]}$$

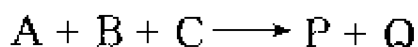
RRKM 理论假设 $k_a(E^*)$与时间及活化方式无关,即只要分子获至能量 E^*,它的分解概率是相同的。并假设能量在分子内部自由度上的传递比 A^* 的分解速率快得多,而且认为这种传递是随机的。在这些假设下,应用统计力学方法得到单分子反应速率常数 k_{uni}的表达式

$$k_{\text{uni}} = \frac{q_r^{\neq} e^{-E_0/RT}}{h q_r^* q_v^*} \int_0^{\infty} \frac{\left[\int E_0 N_{\text{vr}}^{\neq}(E_{\text{vr}}^{\neq}) dE_{\text{ur}}^{\neq}\right] e^{-E_0/RT}}{1 + k_a/k_{-1}} dE^{\neq} \qquad (10-73)$$

式中 $N_{\text{vr}}^{\neq}(E_{\text{vr}}^{\neq})$是过渡态活化络合物分子的振转态密度，$q_r^{\neq}$是活化络合物分子 $A^{\neq}$的转动配分函数，q_r^*、q_v^*分别是富能的活化分子 A^* 的转动、振动配分函数。

10.3.2 三分子反应

三分子反应按定义应是一次基元化学物理过程中三个分子同时碰撞并直接生成产物的过程



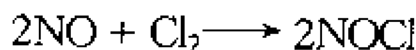
$$A + B + C \longrightarrow P + Q$$

由于三分子同时碰撞的概率很小，所以三分子基元反应是不常见的。迄今在气相反应中只发现有两类可能属于此类反应。

(1) 涉及到一氧化氮的反应，例如



$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$



$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$



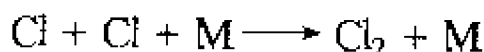
$$2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$$

它们的速率方程符合

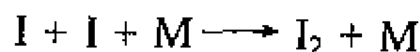
$$-\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = k[NO]^2[X_2]$$

式中 X_2 为 O_2、Cl_2、Br_2。若用 Arrhenius 公式来描述上述动力学行为，其指前因子 A 很小，约在 $10^3 \sim 10^4 \text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{s}^{-1}$之间，活化能 E_a 几乎是零或甚至为负值。

(2) 原子复合反应，例如



$$Cl + Cl + M \longrightarrow Cl_2 + M$$



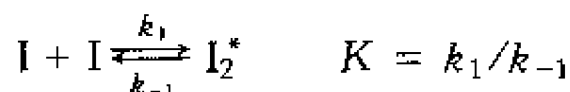
$$I + I + M \longrightarrow I_2 + M$$

式中 M 可以是任何原子或分子，称为第三体。这类反应符合下面的三级速率方程

$$-\frac{1}{2}\frac{d[I]}{dt} = k[I]^2[M]$$

反应的指前因子 A 值在 $10^8 \sim 10^9 \text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{s}^{-1}$，活化能 E_a 为负值。原子复合反应需第三体参加是因为原子复合后放出来的能量变成双原子分子的振动能，若不及时被第三体 M 传走，就不能形成稳定分子，而在其第一次振动时就分解回复到原子状态。此外，原子复合速率常数 k 往往随第三体 M 的不同而改变。例如对原子 I 复合反应，当 M 是 He 或 I_2 时，293K 时的速率常数分别为 3×10^7 和 $2.7 \times 10^{10} \text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{s}^{-1}$。对于多原子的自由基复合反应，例如 $CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$，则不需要第三体参加，因为在 C_2H_6 分子形成时所获得的额外振动能可以分散到各个键的振动能中而不会导致任何键的断裂。

为解释上述反应 E_a 为负值的实验现象,提出三分子反应是由两个双分子反应连续组成的。其中一个解释称为传能机理,例如



$$I + I \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I_2^* \qquad K = k_1/k_{-1}$$



$$I_2^* + M \xrightarrow{k_2} I_2 + M$$

I_2^* 并非是稳定的处于化合状态的中间产物,而是一种富能的十分接近的碘原子对,称为"碰壁络合物"或称为"准分子"。M 只起传能作用,按平衡近似处理,可得三级反应速率方程如下

$$r = k_2[I_2^*][M] = k_2K[I]^2[M]$$

与实验速率方程相比,得

$$k = k_2K$$

另一个解释称为媒介物机理,其中 I 与 M 首先生成媒介物 MI,即



$$I + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MI \qquad K = k_1/k_{-1}$$



$$MI + I \xrightarrow{k_2} I_2 + M$$

同理,按平衡近似处理,也能给出三级反应速率方程

$$r = k_2K[I]^2[M]$$

$$k = k_2K$$

这两个机理都可解释 E_a 的负值。按活化能定义

$$E_a \equiv RT^2\frac{d\ln k}{dT} = RT^2\frac{d\ln(k_2K)}{dT} = RT^2\left(\frac{d\ln k_2}{dT} + \frac{d\ln K}{dT}\right)$$

$$= E_2 + \Delta U \tag{10-74}$$

式中 $\Delta U = Q_V$ 是生成准分子 I_2^* 或媒介物 MI 的恒容热,由于缔合是放热过程,$\Delta U<0$,如果 $E_2<|\Delta U|$,则 E_a 为负值。因此,上述两种机理都可以对实验活化能为负值作出解释,但单纯用动力学方法无法断定上述两种机理何者更符合实际情况。

10.4 分子反应动力学简介

分子反应动力学是在分子水平上来研究一个基元化学反应。在本书第 9 章中所讨论的化学动力学方法是一种宏观动力学方法,例如,它可以告诉我们基元反应 $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$ 的速率常数 $k = A\exp(-E_a/RT)$,$A = 1.2\times10^{10}dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$和 $E_a = 18.0kJ\cdot mol^{-1}$(温度范围为 250～450K),但是关于此基元反应的详细机理知识却很少。分子反应动力学考虑下列问题:(1)反应概率是怎样随着进入的

Cl原子与H—H线的角度而变的？(2)反应概率是怎样随着反应物分子的相对平动能而变的？(3)产物HCl分子是怎样分布在它的各种平动、转动和振动状态的？(4)怎样用量子力学和统计力学来理论计算一定温度的速率常数？分子反应动力学起始于1930年的Eyling、Polanyi和Hirschfelder的工作，但是直到1960年随着新的实验技术和电子计算机的发展，才在理论计算中取得可靠的资料。利用这些新成就，化学家才真正开始了解基元反应中究竟发生了哪些情况。

分子反应动力学又称态-态化学，它是研究从一个量子状态的反应物到另一个量子状态的产物的动力学。进行态-态反应的研究目的有两个，最主要的目的是想用最基本的力学原理来了解化学反应，希望用激光来控制一个分了，从而把握一些反应进行的方向。另外是为了发展电子跃迁的化学激光，或为发展其他新的工艺，也需要了解态-态反应。

10.4.1 激光的发展和应用

激光的发展和应用对化学的冲击很大，尤其在化学动力学方面取得了很大进展，我们常用激光来制备一些反应。反应物的制备往往是指定状态的。借以考察处在某个量子状态下的反应。有时用激光以光化学的方法来产生某种自由基，以便研究自由基反应。激光的另一个重要用途是产物及产物状态的检验，因为可以把激光脉冲调节得很短——微微秒或更短，以避免复杂的二次碰撞问题。例如R.N.Zare等的一个实验：Sr和HF的反应。这个反应是吸热反应，在常温下是不会进行的。但是我们如果用激光把HF的振动由 $v=0$ 提高到 $v=1$ 的状态，反应就可以进行，生成产物SrF。从这里知道反应速率与分子振动量子态的关系，还可以进一步用激光诱导荧光的方法去看产物分子SrF的振动态分布。

10.4.2 交叉分子束技术

当前在微观化学反应研究中极为有用的实验方法主要有交叉分子束、红外化学发光和激光诱导荧光三种。

交叉分子束(crossed molecular beam)技术是目前分子反应碰撞研究中最强有力的工具。它研究处于特定能态的反应物分子进行单一碰撞的过程。交叉分子束实验的示意图如图10-10所示。反应室预先抽空至压力为 10^{-5}Pa，两股低压的反应物分子束交叉地指向散射区S。分子束通常是由加热炉中溢流出来的蒸气，借助于特殊设

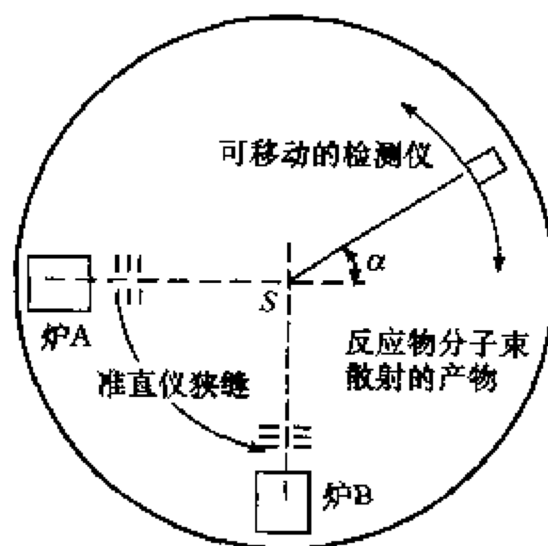


图10-10 分子束散射实验示意图

备从符合 Maxwell 速度分布的分子中选择指定速度的分子而产生的。分子束的流量极小,在达到 S 之前不发生任何碰撞。到 S 处则发生单一的反应碰撞和非反应碰撞。可以用质谱仪在各种角度上检查散射的反应物分子或产物分子,而产物的速度分布可用速度分析装置测量。

一般说,通过分子束实验大致可获得如下一些重要的动力学参数与信息:

(1) 基元反应的反应起始能量。逐渐增加反应物分子束的相对速度,可以求得反应的起始能量 ε_0 和估算反应的活化能。

(2) 基元反应的反应速率常数。从测得的散射角分布求得反应截面,得到微观速率常数,再用统计力学方法即可求得基元反应速率常数。

(3) 产物的能量分布。根据产物的速度分布,可推算产物的平均平动能,反应总能量与它的差值应等于变为分子内部运动的能量。

(4) 反应能的选择性。分子束实验可选态,改变平动能 E_t,内部运动能 $E_{int}(v,j)$可以了解平动、振动和转动对克服活化能的影响。

(5) 了解平动能对反应通道的影响。

美籍华裔科学家李远哲教授,在赫希巴赫(D.R.Herschbach)教授指导下创建了交叉分子束研究方法,并成功地建立起第一台检测器转动式交叉分子束实验装置,深入进行分子反应动力学领域的研究工作。他的研究工作,对人类深入理解化学反应的微观机理,进而能够更好地控制化学反应和选择反应途径,使化学更好地为人类服务,起到了极为重要的作用。由于他对化学的卓越贡献,他与赫希巴赫教授共同获得 1986 年诺贝尔化学奖。

10.4.3 碰撞截面和基元反应速率常数

近 30 多年来,分子束和激光技术应用于研究化学动力学,使碰撞理论获得新的活力。结合量子力学理论的应用,微观反应动力学获得迅速的发展。本节在交叉分子束散射实验的基础上,介绍碰撞参数、散射角和碰撞截面等基本参数的意义,以及反应截面与反应速率常数之间的关系。

刚球碰撞理论把分子当作刚球,不考虑分子间的相互作用,当两个分子间的联心线等于两个分子半径之和$\left(\dfrac{d_1+d_2}{2}\right)$时,即发生弹性碰撞。分子碰撞前后遵守平动能、动量守恒,并据此计算碰撞频率。这种刚球模型过于简化。实际上,在反应碰撞时,发生旧化学键的破坏,新化学键的形成,以及化学键的重排。在分子互相靠近时,由于分子间各种力的作用,特别是短程斥力的作用,它们并不一定能碰撞在一起,而是发生分子散射。只要一个分子能为另一个分子所散射,就能发生碰撞,分子散射实验正是基于这样的构思而设计的。

图 10-11 表示分子束入射散射中心被散射的情况。把分子 1 当作静止的散射中心,当分子 2 以相对速度 v 靠近分子 1 时,由于分子间的作用,分子 2 将会偏

离原来的方向而发生散射。为了描述两个分子靠近的程度,引入碰撞参数(impact parameter)b。定义碰撞参数 b 为分子 2 没有发生散射而沿原来入射方向时,其质心到散射中心之间的垂直距离。分子散射的程度可由两个参数来描述,一是分子散射轨线到散射中心之间的最近距离 r_0,另一是散射角 θ。在碰撞参数 $b \sim b+\mathrm{d}b$ 之间的入射分子被散射时,其散射角在 $\theta \sim \theta+\mathrm{d}\theta$ 之间。b 值愈小,θ 值愈大,b_{max}对应于 $\theta=0$,b_{min}对应于 $\theta=\pi$。

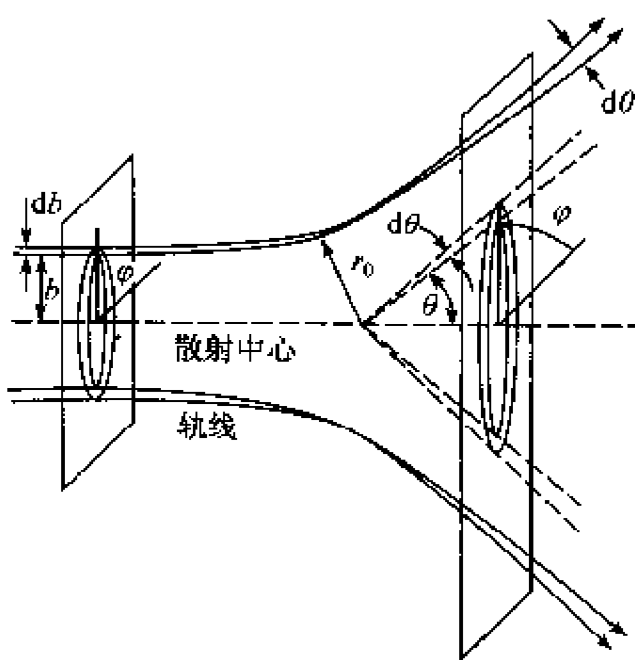


图 10 11　分子散射轨线

$\theta \neq 0$ 的每一次碰撞相当于入射分子的一次散射。定义微分碰撞截面 $\mathrm{d}\sigma$ 为

$$\mathrm{d}\sigma = 2\pi b(\theta)\mathrm{d}b \qquad (10-75)$$

总碰撞截面 σ 为

$$\sigma = \int_{b_{min}}^{b_{max}} 2\pi b(\theta)\mathrm{d}b \qquad (10-76)$$

碰撞截面 σ 反映了两分子间接近的程度,它与分子间相互作用有关。分子间势能函数的模型不同,σ 值也不同。简单刚球碰撞模型认为分子间相互作用能为零,$b_{min}=0, b_{max}=d_{12}=\dfrac{d_1+d_2}{2}$,则有 $\sigma=\pi d_{12}^2$。若考虑到分子间的势能,则根据所用势能函数形式,可具体计算碰撞截面 σ,其值可大于或小于刚球碰撞情况。

在真实分子所有可能的碰撞中,既有弹性碰撞(即只有平动能交换而没有内部电子能、转动能和振动能的交换),还有非弹性碰撞(即分子的总动能转变为分子的内部能)和反应碰撞(即不仅是非弹性碰撞,还可以发生化学反应),并分别有它自己的碰撞截 σ_e、σ_{ie}和 σ_r,总碰撞截面 σ 是三者之和,即

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_{ie} + \sigma_r$$

σ_r又称为反应截面(reaction cross section),它是碰撞过程中化学反应发生的概率大小的量度。设有反应 A+B⟶C+D,若分子 A 以相对速度 v 靠近分子 B,则单位体积的反应速率可表示为

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = \sigma_r(v)vc_Ac_B \qquad (10-77)$$

式中 c 是单位体积内的分子数目。从质量作用定律有

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = k_2c_Ac_B \qquad (10-78)$$

比较两式可得

$$k_2(v) = v\sigma_r(v) \qquad (10-79)$$

$k_2(v)$是具有相对速度 v 的双分子反应速率常数,是一微观量。对于宏观反应体

系,基元反应速率常数应是各种碰撞的平均值。反应体系虽不是平衡体系,但碰撞理论认为其分布函数 $f(v)$遵守 Maxwell-Boltzmann 分布。因此,气体混合物中基元反应速率常数 k_2 可表示为

$$k_2 = \int_0^\infty f(v)\sigma_r(v)v\mathrm{d}v \tag{10-80}$$

k_2 是一宏观量,式中 $f(v)$也可以不遵守 Maxwell 分布。

若以相对动能 $\varepsilon=\frac{1}{2}\mu v^2$($\mu$ 为约化质量)代替相对速度 v,则

$$k_2 = \frac{1}{\mu}\int_0^\infty f(\varepsilon)\sigma_r(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{10-81}$$

只要知道分布函数 $f(\varepsilon)$和反应截面 σ_r,根据式(10-81)就可计算 k_2。碰撞理论的进一步发展是根据各种理论模型求 $f(\varepsilon)$和 $\sigma_r(\varepsilon)$。对于简单的刚球碰撞模型,有

$$\begin{aligned}&\text{在 } \varepsilon<\varepsilon_\alpha \text{ 时}, \sigma_r=0\\&\text{在 } \varepsilon>\varepsilon_\alpha \text{ 时}, \sigma_r=\pi d_{12}^2\end{aligned} \tag{10-82}$$

分子具有三维平动自由度的 Maxwell 能量分布 $f(\varepsilon)$为

$$f_3(\varepsilon) = \left(\frac{\mu}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon\exp(-\varepsilon/k_B T) \tag{10-83}$$

分子具有二维平动自由度的 Maxwell 能量分布函数 $f(\varepsilon)$为

$$f_2(\varepsilon) = \left(\frac{1}{k_B T}\right)\exp(-\varepsilon/k_B T) \tag{10-84}$$

将式(10-82)和式(10-83)代入式(10-84)得

$$k_2 = \left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}(\pi d_{12}^2)\int_{\varepsilon_\alpha}^\infty \varepsilon\exp(-\varepsilon/k_B T)\mathrm{d}\varepsilon$$

积分得

$$k_2 = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}(\pi d_{12}^2)\left(1+\frac{\varepsilon_\alpha}{k_B T}\right)\exp(-\varepsilon_\alpha/k_B T) \tag{10-85}$$

将式(10-82)和式(10-84)代入式(10-85)并积分得

$$k_2 = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}(\pi d_{12}^2)\exp(-\varepsilon_\alpha/k_B T) \tag{10-86}$$

这就得到与式(10-30)的完全相同的结果,但应乘上 Avogadro 常量 L,因此式是基于浓度单位为单位体积内的分子数导出的。

当代化学科学的发展趋势有三大特点：由描述性走向推理性，由定性走向定量，由宏观走向微观。分子反应动力学走在当代化学发展趋势的前沿。分子反应动力学正在向深度和广度多方面发展。深度发展是指反应动态学本身。当前许多科学家正在与化学家齐心协力，运用更精细的、高分辨的实验技术，制备指定量子态的反应物，检测指定量子态的产物，观察分子碰撞方位效应，研究过渡态化学，构建更完好的势能面，发展新的计算方法等。这些研究工作极大地更新、深化和丰富了人们对化学过程的认识。广度发展有两层含义，一是指研究范围从原子、分子扩大到自由基和离子，从振动激发扩大到电子和转动激发态，从气相扩大到液相和固相。二是研究成果正在"催化"和推动科学分支的发展。例如，量子化学和分子反应动力学是相互促进的，今后量子化学将扮演更重要的角色。在化学反应过程中，一个化学键的断裂和新的化学键的形成，电子与电子之间的相关性很重要，所以不是用简单的，半经验的方法便可以得到很多信息的。有些反应生成过渡态时是吸热还是放热呢？只差几千焦/摩尔，得到的结论就完全不一样。因此这种比较精确的、大规模的量子力学从头计算会变得更重要，这就需要算得很快。计算方法也在不断改进、不断发展。另一个问题就是化学模拟计算的问题，很多化学现象，涉及很多很多分子。如液态里分子局部的转动，就是一个异构化问题。溶液中的分子与其他分子之间的相互作用是怎样进行的，可以用模拟的方法来了解。我们做实验常常只能了解到一个点，但量子力学的结果可以让我们掌握一个面。

习　题

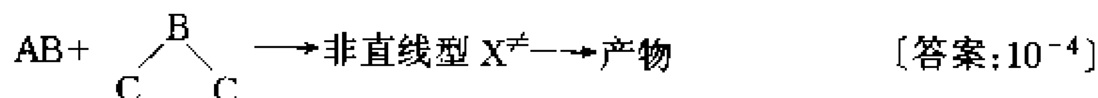
10-1　乙醛气相热分解为二级反应。活化能为 $190.4\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，乙醛分子直径为 $5\times10^{-10}\mathrm{m}$。

(1) 试计算 101325Pa，800K 下的分子碰撞总数。

(2) 计算 800K 时以乙醛浓度变化表示的速率常数。

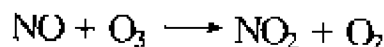
〔答案：$Z=2.9\times10^{34}$ 次数 $\cdot\mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}}$，$k=0.126\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$〕

10-2　试估算下列气相反应的方位因子 P 的数量级



式中 A、B 和 C 为三种原子。

10-3　利用刚球碰撞理论计算基元反应



的指前因子 A，已知分子半径分别为 NO：1.4Å，O_3：2.0Å，$T=500\mathrm{K}$。此反应的 A 实验值为 $8\times10^{11}\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$，试计算方程因子 P。〔答案：0.003〕

10-4　(1) 实验测得反应 $H^{\alpha}+H^{\beta}-H^{\gamma}\longrightarrow H^{\alpha}-H^{\beta}+H^{\gamma}$ 的活化能 $E_a=31.4\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$A=8.45\times10^{13}\mathrm{ml\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$。试计算此反应在 $T=300\mathrm{K}$ 时的速率常数 k。(2) 已知 H 的碰撞直径 $\sigma_H=0.74$Å，H_2 的碰撞直径 $\sigma_{H_2}=2.5$Å。试用碰撞理论计算此反应在 300K 时速率常数 k 的理论值。

〔答案：$2.88\times10^{8}\mathrm{ml\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$；$8.61\times10^{8}\mathrm{ml\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$〕

10－5　反应 $2A \longrightarrow 3B$，有

$$r = -\frac{1}{2}\frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{3}\frac{dc_B}{dt} = kc_A^2 \quad -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2 \quad \frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^2$$

问阿氏公式中的速率常数是指上面中的哪一个？

10－6　若不考虑方位因子 P，对上题反应

(1) $r = -\frac{1}{2}\frac{dc_A}{dt} = Z_{AA}e^{-E_c/RT} = Z_{AA}^0 \quad e^{-\frac{E_c}{RT}}c_A^2 = kc_A^2 = Ae^{-\frac{E_c}{RT}}c_A^2$　所以　$A = Z_{AA}^0$

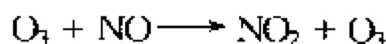
(2) $r = -\frac{1}{2}\frac{1dc_A}{dt} = 2Z_{AA}e^{-\frac{E_c}{RT}}$，所以 $A = 2Z_{AA}^0$

(3) $-\frac{dc_A}{dt} = 2Z_{AA}e^{-\frac{E_c}{RT}} = k_A c_A^2 = A'e^{-\frac{E_c}{RT}}c_A^2$，所以 $A' = 2Z_{AA}^0$

(4) $-\frac{dc_A}{dt} = 4Z_{AA}e^{-\frac{E_c}{RT}}$，　所以 $A' = 4Z_{AA}^0$

以上四个式子哪些式子是正确的？　〔答案：(1)，(3)正确〕

10－7　(1) 设有基元气相反应



$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_3$$

已知在 220～320K 温度范围内，$E_a = 10.46\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A = 6\times10^8\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。计算在 270K 时 $\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus}$、$\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus}$和 $\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$。

(2) 计算基元气相反应 $CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + O$ 在 2 700K 时的 $\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus}$、$\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus}$和 $\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$，已知在 2 400～3 000K 温度范围内，$E_a = 213.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A = 3.5\times10^9\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。

〔答案：(1) $\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus} = 5.97\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus} = -92.67\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$，$\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus} = 31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；

(2) $\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus} = 0.168\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus} = -97.14\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus} = 430.77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

10－8　设有基元反应 $CH_3Br + Cl^- \longrightarrow CH_3Cl + Br^-$ 在 300K 时的 $A = 2\times10^9\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，$E_a = 65.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，计算此反应在 300K 时 $\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus}$、$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$和 $\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus}$。

〔答案：$\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus} = 6.32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus} = -75.19\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus} = 85.75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

10－9　某气相中双分子反应 $2A \longrightarrow$ 产物，其活化能为 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，A 的摩尔质量为 $60\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，A 分子直径为 $3.5\times10^{-8}\text{cm}$。试用简单碰撞理论计算在 27℃时的反应速率常数。

〔答案：$3.5\times10^{-7}\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$〕

10－10　丁二烯的二聚反应 $2C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12}$ 是一个双分子反应。已知该反应在 400～660K 温度范围内的活化能 $E_a = 99.12\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，指前因子 $A = 9.2\times10^6\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，试计算温度为 600K 时反应的标准活化焓 $\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus}$和标准活化熵 $\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$。并估算方位因子 P。

〔答案：$89.14\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$-134.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$10^{-3}$〕

10－11　已知某双分子反应在 440～660K 范围内

$$\lg[k/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}] = 9.96 - \frac{43.04\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}$$

设 $\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus} \approx E_a$，估算 600K 时的活化熵 $\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$。　〔答案：$-117.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$〕

10－12　某单分子反应的速率常数为

$$k = (3.8\times10^4\text{s}^{-1})\exp(-230\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/RT)$$

试计算 500℃时反应的活化焓 $\Delta^{\neq}H^{\ominus}_{m,c}$。 〔答案:$223.7kJ\cdot mol^{-1}$〕

10-13 实验测得丁二烯气相二聚反应的速率常数为

$$k = 9.2\times 10^{9}\exp(-12058J\cdot mol^{-1}/RT)cm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$$

(1) 已知此反应 $\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m,c}=-60.79J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$,试用过渡态理论求算此反应在 600K 时的指前因子 A,并与实验值比较。(2) 已知丁二烯的碰撞直径 $d=0.5nm$,试用碰撞理论求算此反应在 600K 时的 A 值。解释二者计算的结果。

〔答案:$A=6.16\times 10^{10}cm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$;$A=2.67\times 10^{14}cm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$〕

10-14 NH_2SO_2OH 在 363K 时的水解反应速率常数 $k=1.16\times 10^{-3}mol^{-1}\cdot m^{3}\cdot s^{-1}$,活化能 $E_a=127.6kJ\cdot mol^{-1}$。试由过渡态理论计算该水解反应的 $\Delta^{\neq}G^{\ominus}_{m,c}$、$\Delta^{\neq}H^{\ominus}_{m,c}$和 $\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m,c}$。

〔答案:$\Delta^{\neq}H^{\ominus}_{m,c}=124.6kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m,c}=40.5J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$\Delta^{\neq}G^{\ominus}_{m,c}=109.9kJ\cdot mol^{-1}$〕

10-15 对于乙酰胆碱及乙酸乙酯在水溶液中的碱性水解反应,298K 下实验测得其活化焓分别为 48.5、49.0$kJ\cdot mol^{-1}$,活化熵分别为 -85.8、-109.6$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$,试问何者水解速率更大?大多少倍?由此说明什么问题? 〔答案:$k_1/k_2=21.4$〕

10-16 气相双分子反应 $NO+ClNO_2 \longrightarrow NO_2+ClNO$ 之实验数据如下

T/K	300	311	323	334	344
$k/10^{7}cm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	0.70	1.25	1.64	2.56	3.40

请分别按下述公式处理表中数据,求算活化能和指前因子,并分析所得结果有何差别。

(1) $k=A\exp(-E_a/RT)$

(2) $k=A'T^{\frac{1}{2}}\exp(-E_a/RT)$

(3) $k=A''T\exp(-E_a/RT)$

〔答案:E_a:30.0、28.7、27.4$kJ\cdot mol^{-1}$;A:1.25×10^{1}、4.3×10^{10}、$1.4\times 10^{9}cm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$〕

10-17 根据下列反应的指前因子 A 的实验值

反应	$\lg(A/dm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})$
(1) $H_2+Cl \longrightarrow HCl+H$	10.9
(2) $H+C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5$	10.4
(3) $OH+CO \longrightarrow CO_2+H$	8.6
(4) $CH_3CH_2Cl \longrightarrow C_2H_4+HCl$	13.5~14.6

若分子配分函数 $f_t^3\approx 10^{30}\sim 10^{33}$,$f_r^3\approx 10$,$f_v\approx 1$,$RT/h\approx 10^{13}$。请根据过渡态理论估算上述反应之 A 值,并由此估算方位因子 P 的数量级。

〔答案:(1) $A\approx 10^{10}$,$P\approx 1$;(2) $A\approx 10^{9}$,$P=1$;(3) $A\approx 10^{8}$,$P\approx 1$;(4) $A\approx 10^{13}$,$P\approx 1$〕

10-18 根据 10-16 题之实验结果,当用 $k=A''T\exp(-E_a/RT)$处理,可得活化熵$\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m}$。(1) 请指出该熵值的标准态;(2) 若以 $1mol\cdot dm^{-3}$为标准态,则 $\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m}$又将为何值?(3) 若气体体积由 $1cm^{3}$ 膨胀到 $1dm^{3}$ 时,熵值增加多少?与 $\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m}$是否一致?为什么?

〔答案:(1) $\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m}=-22.3J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$,标准态为 $1mol\cdot cm^{-3}$;
(2) $\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m}=-79.7J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$;(3) $\Delta^{\neq}S^{\ominus}_{m}=-57.4J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$〕

10-19　设有环丙烷⟶丙烯的单分子异构化反应，在470℃时 k_u 与起始压力 p_0 的关系如下

p_0/133.32Pa	110	211	388	760
$k_u/10^{-5}s^{-1}$	9.58	10.4	10.8	11.1

试用作图法求 k_∞,k_1 和 k_{-1}/k_2 的值。

〔答案：$k_1=4.11\times10^{-8}Pa^{-1}\cdot s^{-1}$, $k_{-1}/k_2=3.6\times10^{-4}Pa^{-1}$, $k_\infty=1.14\times10^{-4}s^{-1}$〕

参 考 文 献

曹建如.1987.分子反应动力学和1986年诺贝尔化学奖获得者.化学通报,6:25

陈嘉相,秦启宗.1982.单分子反应理论——RRKM理论.化学通报,10:32

陈嘉杨.1982.单分子反应理论——RRKM理论.化学通报,10:32

冯光瑛,卢锦梭,王淑萍.1989.从单分子反应理论的历史发展看科学研究的方法.化学通报,1:57

高盘良,赵新生.1993.过渡态实验研究的进展.大学化学,8(4):1

韩德刚,李远哲.1987.对分了反应动力学的贡献概述.大学化学,5:4

韩世纲.1991.过渡态速率理论中的标准态.化学通报,4:42

金松寿.1982.反应活化能与结构适应性.郑州大学学报(自然),1:63

李远哲.1978.反应动力学交叉分子束研究(摘要).化学通报,6:18

刘国杰,1985.张贤俊,吕瑞东.过渡状态理论的基本公式推导.化学通报,6:53

刘若庄,于建国.1985.化学反应势能面理论研究及其新发展(Ⅰ)(Ⅱ).化学通报,6:63;7:60

刘若庄,于建国.1987.化学反应理论发展概要.百科知识,6:68

楼南泉.1982.谈谈气相分子反应动力学.化学通报,9:22

罗渝然,高盘良.1986.从微观到宏观,10:53

罗渝然,高盘良.1986.关于反应机理.化学通报,10:50

罗渝然,高盘良.1986.化学动力学进入微观层次.化学通报,8:56

罗渝然,高盘良.1986.态-态反应的动态特征.化学通报,9:58

罗渝然.1979.化学反应分子动态学.自然杂志,6:355

罗渝然.1983.过渡态理论的进展.化学通报,10:8

邱元武.1986.分子束反应动力学,化学通报,2:1

沈文霞.1991.过渡状态理论的发展过程.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社,205

土屋庄次.1982.分子动力学的化学反应导论.化学物理通讯,3:5

王贵昌,赵学庄.1997.一种估算置换反应活化能的简便方法.大学化学,12(1):24

张棣.1982.低浓度三分子反应模型.科学通报,21:1281

朱起鹤.1987.分子反应动力学.百科知识,5:49

朱如曾.1982.化学反应速率的微观理论.中国科学,3:44

朱武生,赵新生.1995.相干激光控制反应.大学化学.10(1):1

Brooks P.R..1988.Spectroscopy of Transition Region Species.Chem.Rev.,88:407

Lqidler K.J..1988.Just what is a fransition state? J.Chem.Educ.,65:540

Richard N.Zare.1981.态-态反应动力学.世界科学,11:1

第 11 章　几类特殊反应的动力学

11.1　溶液中反应

前面介绍的有关动力学的大多数概念对气相和液相反应均适用。但溶液中的反应与气相反应相比有一个很大的不同，就在于溶剂分子的存在。因此，研究溶剂对化学反应的影响就成为溶液反应动力学的主要内容。

11.1.1　溶剂对速率常数的影响

研究溶剂对反应的影响的方法通常是将溶液中反应与气相同一反应进行比较，从而观察溶剂效应。但同一反应既能在溶液中进行又能在气相中进行是不常见的。另一方法是在不同溶剂中比较同一反应的速率，研究溶剂影响，这是常用的一种研究方法。

溶剂的影响可分为物理效应和化学效应两大类。最重要的溶剂物理效应是对溶质分子的离解作用，这时溶剂化往往起重要作用；其次是传能与传质的作用，这种作用与溶剂的动力学性质（如黏度）有关；第三是溶剂的介电性质对离子反应物间的相互作用的影响。溶剂的化学效应有两种：一是溶剂分子的催化作用，如均相酸碱催化，溶剂分子的消耗与再生速率一样快；二为溶剂分子作为反应物或产物出现在计量方程中，因而溶剂分子总是被消耗或产生。当溶剂是反应物时，通常不可能确定对溶剂的级数。

溶剂对反应速率的影响是一个极其复杂的问题，一般说来可表现为下列几个方面：

(1) 溶剂介电常数的影响。对于有离子参加的反应，溶剂介电常数愈大，离子间引力愈弱，所以介电常数比较大的溶剂常不利于离子间化合反应，而有利于离解为正、负离子的反应。

(2) 溶剂极性影响。如果生成物极性比反应物大，则在极性溶剂中反应速率较大。如果反应物极性比生成物大，则在极性溶剂中反应速率较小。

(3) 溶剂化影响。一般说来，反应物、产物在溶液中都能与溶剂形成溶剂化物，这些溶剂化物中的任何一种若生成不稳定的中间化合物而使活化能降低，则反应速率加快。若溶剂分子与反应物生成比较稳定的化合物，则一般常使活化能增高，而减慢反应速率。如果活化络合物溶剂化后的能量降低而降低了活化能，就会使反应速率加快。

(4) 氢键影响。某些质子溶剂例如 H_2O、ROH 等可与反应物、产物生成氢键而影响反应速率。例如,25℃时二级取代反应 $CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$ 在三种不同溶剂中的速率常数如下:

溶剂	H—C(=O)—NH_2	H—C(=O)—N(H)—CH_3	H—C(=O)—N(CH_3)—CH_3
$k/dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	5.0×10^{-5}	1.4×10^{-4}	4.0×10^{-1}

从表中数据可看出,三种同一类型溶剂,仅在 N 上取代基不同,而使速率常数相差 4 个数量级。在此氢键的作用是主要的,由于酰胺中 N 上的 H 与亲核试剂 Cl^-形成氢键使其亲核能力大大降低,从而使速率常数大大减小。

(5) 溶剂黏度的影响。溶剂的黏度对特别是扩散控制的快速反应有显著影响。

溶剂不仅对反应速率有影响,而且对具有两个以上机理竞争发生的反应来说,各种机理的反应速率因溶剂的不同而有很大差异。因此,在不同的溶剂中可以有不同的反应机理。某些非极性反应物之间的单分子反应和双分子反应的速率常数基本上不受溶剂种类的影响。例如,50℃时环戊二烯的双分子二聚反应 $2C_5H_6 \longrightarrow C_{10}H_{12}$在气相和三种溶剂中的 k 如下表:

介质	气相	CS_2	C_6H_6	C_2H_5OH
$k/dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	6×10^{-6}	6×10^{-6}	10×10^{-6}	20×10^{-6}

11.1.2 笼效应

液体中分子相对运动遇到两个复杂因素。首先,在液相中,三分子或更多分子同时碰撞的概率相当高。其次,液体分子间相互作用非常强,这使液体中碰撞详细计算非常困难,但可定性描述液体中分子的碰撞行为。

11.1.2.1 *笼效应*

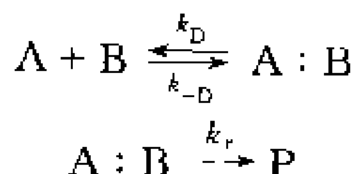
在液体中,分子间距离比较近,分子间自由运动空间比较小。某一个分子可以看作被其他分子形成的笼所包围。溶质分子被溶剂分子的笼所包围。这个分子在笼内不停地来回振动并和笼壁碰撞,如果某次振动积累了足够的能量,这个分子就要冲破笼子扩散到别处去,但它立即陷入另一个笼子中而重新开始在笼中振动。液体分子由于这种笼中运动所产生的效应称为笼效应。

11.1.2.2　遭遇

两个溶质分子(A 分子和 B 分子)扩散到同一个笼子中成为相邻分子的过程称为遭遇(encounter)。相邻的分子对 A:B 称为遭遇对。每次遭遇包含 A 分子和 B 分子在溶剂笼内停留时的千百万次的碰撞。每个遭遇对在笼中停留约 10^{-12}～10^{-11}s,进行约 100～1 000 次碰撞,或者以产物分子或者以原来分子再挤出旧笼子进入新笼子。由于笼效应限制了反应物分子与远距离分子碰撞机会,但增加了在笼内近距离反应物分子的碰撞次数,使得溶液中的碰撞次数大致等于气体中的碰撞次数。上述 C_5H_6 二聚反应的动力学数据证明,同一非极性反应在气相中和在液相中有相同的速率常数 k,表明这个论点是符合事实的。虽然气体中和溶液中的碰撞次数是大致相同的,但是两者在概念上是完全不同的。溶液中的碰撞是以"遭遇"而论的。1961 年 Yon 和 Levy 用实验证实溶液中笼效应的存在。

11.1.2.3　溶液中化学反应的步骤

一般说来,在溶液中化学反应的进行要经过以下的步骤:(1)反应物分子 A 和 B 扩散到同一溶剂笼中形成遭遇对 A:B;(2) A:B 遭遇对发生反应变为产物,A:B 也可能不发生反应而重新分离,遭遇对能维持一定时间,可把它当作一种暂态的中间物;(3)产物从笼中挤出。这样,A 和 B 的溶液化学反应可描述如下:



$$A + B \underset{k_{-D}}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} A:B$$

$$A:B \xrightarrow{k_r} P$$

式中 k_D 为扩散过程的速率常数,k_{-D}为遭遇对分离过程的速率常数,k_r 为遭遇对发生反应的速率常数。假设经过一定的时间,遭遇对浓度达到了稳态,则

$$\frac{d[A:B]}{dt} = k_D[A][B] - k_{-D}[A:B] - k_r[A:B] = 0$$

$$[A:B] = \frac{k_D[A][B]}{k_{-D} + k_r}$$

反应速率是

$$r = k_r[A:B] = \frac{k_r k_D}{k_{-D} + k_r}[A][B] \qquad (11-1)$$

则观测到的表观二级反应速率常数

$$k = \frac{k_D k_r}{k_{-D} + k_r} \qquad (11-2)$$

当 $k_r \gg k_D$,即化学反应很快,一形成遭遇对马上发生反应。此时有 $k \approx k_D$,反应速

率方程为

$$r = k_{\mathrm{D}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

在此情况下,称为扩散控制的反应。

当 $k_{-\mathrm{D}} \gg k_{\mathrm{r}}$,化学反应是较慢的,式(11-2)变为

$$k = \frac{k_{\mathrm{D}} k_{\mathrm{r}}}{k_{-\mathrm{D}}} k_{\mathrm{D}} k_{\mathrm{r}}$$

式中 k_{D} 为遭遇对形成的平衡常数,遭遇对的平衡基本上不受化学反应的影响。总包反应速率决定于遭遇对的化学反应速率,称为活化控制的反应或称动力学控制的反应。

11.1.3　扩散控制反应

溶液中进行的一些快速反应,例如离子间反应和自由基反应的扩散过程是速控步。溶液中的反应是在遭遇对之间进行的,受扩散控制的反应速率只与 A 和 B 通过溶剂扩散到一起的速率有关。A 和 B 遭遇后立即能发生的反应称为扩散控制反应,反应速率正比于每秒内 A 和 B 的遭遇数。可应用基元反应碰撞理论进行定量计算。下面分两种情况进行讨论:

(1) A 和 B 是两种不同的非离子型物质,即溶液中没有离子参加反应。1917 年 Smoluchouski 根据 Ficks 第一扩散定律导出扩散控制的反应速率常数 k_{D} 的理论表达式

$$k_{\mathrm{D}} = 4\pi L(r_{\mathrm{A}} + r_{\mathrm{B}})(D_{\mathrm{A}} + D_{\mathrm{B}}) \tag{11-3}$$

式中 r_{A} 和 r_{B} 是 A、B 的半径(为简单起见,将 A 和 B 视作球形分子),D_{A}、D_{B} 是 A、B 在溶剂中的扩散系数,L 是 Avogadro 常数。再根据 Stockes-Einstein 扩散系数方程

$$D = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{6\pi\eta r} \tag{11-4}$$

式中 η 是溶剂黏度,r 是溶质分子半径。将式(11-4)代入式(11-3)得

$$k_{\mathrm{D}} = 4\pi L(r_{\mathrm{A}} + r_{\mathrm{B}}) \frac{k_{\mathrm{B}} T}{6\pi\eta}\left(\frac{1}{r_{\mathrm{A}}} + \frac{1}{r_{\mathrm{B}}}\right) \tag{11-5}$$

当 $r_{\mathrm{A}} \approx r_{\mathrm{B}}$ 时式(11-5)变为

$$k_{\mathrm{D}} = \frac{8RT}{3\eta} \tag{11-6}$$

在 25℃ 时,对于水溶剂,$\eta = 8.90 \times 10^{-4}\,\mathrm{kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}}$,代入式(11-5)可得当 $\mathrm{A} \neq \mathrm{B}$ 时非离子型物质的扩散控制反应的 $k_{\mathrm{D}} \approx 0.7 \times 10^{10}\,\mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$。

(2) 若溶液中反应有离子参加即 A、B 为离子时,扩散动力学就更为复杂,因为此时除浓度梯度外,还要考虑带电质点之间的吸引和排斥作用,这将会影响遭遇

速率。1942 年 Debye 导出在稀溶液中扩散控制的离子反应的 k_D 为

$$k_D = 4\pi L(D_A + D_B)(r_A + r_B)\frac{W}{e^W - 1} \tag{11-7}$$

$$W = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon k_B T(r_A + r_B)}$$

在 W 的定义式中用的单位是 SI 单位，ε 是溶剂的介电常量，z_A 和 z_B 是反应物种 A 和 B 的电荷数，k_B 是 Boltzmann 常量，e 是元电荷，ε_0 是真空电容率（$8.854\ 19 \times 10^{12}\mathrm{C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}}$）。$(r_A + r_B) = a$ 是 Debye-Hückel 极限公式中的平均离子直径，其值在 3～8Å 之间。将 Stockes-Einstein 公式（11－4）代入式（11－7），并假设 $r_A \approx r_B$，则

$$k_D = \frac{8RT}{3\eta} \cdot \frac{W}{e^W - 1} \tag{11-8}$$

对于 25℃ 的水溶剂，异号离子间的 $W/(e^W - 1)$ 值在 2～10 之间，同号离子间的值在 0.01～0.5 之间，代入式（11－8）得到 k_D 值在 $10^8 \sim 10^{11}\mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$ 之间。确定反应是否扩散控制的，我们可以比较实测 k 和理论计算 k_D。溶液中的许多快速反应的速率常数 k 已经用弛豫法测定过。H_3O^+ 与强碱（例如，OH^-、$C_2H_3O_2^-$ 等）的所有反应都是扩散控制反应。

$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$ 反应的 $k = 1.4 \times 10^{11}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$（25℃）。如果 $(r_A + r_B)$ 取为 8Å，则利用（11－7）式在已知 D_A 和 D_B 情况下可得到一致的 k 值。H_3O^+ 和 OH^- 的半径远没有 8Å，但是如果反应物质是 $H_3O^+(H_2O)_3 = H_9O_4^+$ 和 $OH^-(H_2O)_3 = H_7O_4^-$，则 8Å 的数值基本上是正确的。因为每个 H 原子可以与 H_2O 分子中的 O 原子形成氢键，所以 H_3O^+ 与三个水分子溶剂化。在 OH^- 中有三对未共享电子对，所以可以与三个水分子形成氢键。$H_9O_4^+$ 和 $H_7O_4^-$ 两种离子型物质已在质谱仪中检测到。质子从 $H_9O_4^+$ 迁移到 $H_7O_4^-$ 可能是在氢键中进行的。$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$ 反应是水溶液中已知最快的双分子反应，即使在冰中，此反应仍是迅速进行的。

扩散速率常数 k_D 是化学反应速率的极限（上限），总包反应速率不可能超过扩散控制的速率。

由于溶剂黏度与温度的关系同样遵守类似 Arrhenius 公式，即

$$\eta = A\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{11-9}$$

式中，E_a 为输运过程的活化能，于是对于非离子型物质扩散控制反应，有

$$k_D = \frac{8RT}{3A}\exp(-E_a/RT) \tag{11-10}$$

根据式(11－10),可计算当反应为扩散控制时的活化能。利用实验结果,计算所得扩散活化能对大多数有机溶剂约为 $10\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,经验上可按溶剂气化热的 1/3 计算。对于 25℃水介质来说,$E_a \approx 18.8\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。总之,低活化能是扩散控制反应的特点。

强烈搅拌反应溶液是消除扩散控制的有效方法。

11.1.4　活化控制反应

许多溶液中的反应是非扩散控制的,只有一小部分遭遇可以导致化学反应,称为化学控制反应(chemically controlled reaction),或称活化控制反应,其速率决定于每个遭遇导致化学反应的概率。活化控制速率常数远远小于扩散控制速率常数。由于溶液中分子间的相互作用不能忽略不计,而且还相当强,因此不存在单个分子的配分函数,在应用过渡状态理论时,就不存在速率常数 k 的统计力学的简单表达式,只能应用过渡状态理论速率常数 k 的热力学表达式

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}K_c^{\ominus\neq} \tag{11-11}$$

在溶液中常遇到的浓度范围内 $K_c^{\ominus\neq}$ 不是常数,$K_a^{\ominus\neq}$ 才是常数。对于溶液中的下列反应

$$\mathrm{A + B \longrightarrow (AB)^{\neq} \longrightarrow P}$$

$$K_a^{\ominus\neq} = \prod_B \left(\frac{\gamma_B C_B}{c^{\ominus}}\right)^{\nu_B} = \frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \cdot K_c^{\ominus\neq} = K_\gamma^{\neq} \cdot K_c^{\ominus\neq} \tag{11-12}$$

$$K_c^{\ominus\neq} = \frac{K_a^{\ominus\neq}}{K_\gamma^{\neq}} \tag{11-13}$$

将式(11－13)代入式(11－11),得

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\frac{K_a^{\ominus\neq}}{K_{\gamma^{\neq}}} \tag{11-14}$$

根据 $\Delta^{\neq}G_{m,c}^{\ominus} = -RT\ln K_a^{\ominus\neq} = \Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus} - T\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$,则有

$$k = \frac{k_B T}{hK_{\gamma^{\neq}}}(c^{\ominus})^{1-n}\exp(\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}/R)\exp(-\Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus}/RT) \tag{11-15}$$

对溶液中反应,将式(10－53)

$$E_a = \Delta^{\neq}H_{m,c}^{\ominus} + RT$$

代入得

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{\mathrm{e}}{K_{\gamma^{\neq}}}(c^{\ominus})^{1-n}\exp(\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}/R)\exp(-E_a/RT) \tag{11-16}$$

与

$$k = A\exp(-E_a/RT)$$

相比得

$$A = \frac{k_B T}{h}\frac{e}{K_{r^{\neq}}}(c^{\ominus})^{1-n}\exp(\Delta^{\neq} S_{m,c}^{\ominus}/R)$$

$$= \frac{k_B T}{h}e(c^{\ominus})^{1-n}\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\neq}}\exp(\Delta^{\neq} S_{m,c}^{\ominus}/R) \qquad (11-17)$$

对于溶液中的离子反应，常选取无限稀溶液为参考态。在无限稀溶液中，$\gamma^{\neq}=1$，$\gamma_A=1$，$\gamma_B=1$，则 $K_{r^{\neq}}=1$，式(11－14)变为

$$k^{\infty} = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}K_a^{\ominus\neq} \qquad (11-18)$$

与一般浓度溶液中 k 的表达式(11－14)相比得

$$k = \frac{k^{\infty}}{K_r^{\neq}} = k^{\infty}\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\neq}} \qquad (11-19)$$

$$\lg\frac{k}{k^{\infty}} = \lg\gamma_A + \lg\gamma_B - \lg\gamma^{\neq} \qquad (11-20)$$

作为参考态的反应速率常数可由实验测定。对于过渡态的活度系数 $\gamma^{\neq}$的定义与普通物种相同，但对一个反应有一个特定的过渡态，所以在一个反应中的 $\gamma^{\neq}$不能在另一个反应中应用，当然也不能用一般的方法来测定，它的值往往是与相同的分子比较而估计出来的。

11.1.5　离子强度对速率常数的影响

设有双分子离子反应



$$A^{z_A} + B^{z_B} \longrightarrow \{(AB)^{z_A+z_B}\}^{\neq} \longrightarrow P$$

在稀溶液中(离子强度 $I<0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)，由 Debye-Hückel 定律

$$\lg\gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I} \qquad (11-21)$$

式中 A(不是指前因子）是与温度、溶剂有关的常数，对于水，25℃ 时，$A = 0.509(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{\frac{1}{2}}$。$I$ 为离子强度，$I=\frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2$。将式(11－21)代入式(11－20)得

$$\lg(k/k^{\infty}) = -AZ_A^2\sqrt{I} - AZ_B^2\sqrt{I} + A(z_A+z_B)^2\sqrt{I} = 2Az_Az_B\sqrt{I} \qquad (11-22)$$

稀溶液中，离子强度对反应速率的影响称为原盐效应。从式(11－22)可看出 I 对 k 的具体影响：

(1) 当 z_A 与 z_B 同号时，$z_Az_B>0$，$\lg(k/k^{\infty})>0$，k 随 I 增大而增大时称为正原盐效应。

(2) 当 z_A 与 z_B 异号时，$z_Az_B<0$，$\lg(k/k^{\infty})<0$，k 随I 增大而减小，称为负原

盐效应。

(3) 当 z_A 与 z_B 其中之一为零时,即对有中性分子参加的反应物,$z_Az_B=0$,$\lg(k/k^{\infty})=0$,离子强度对反应无影响,即原效应等于零。

在较浓的溶液中,$I<0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时,Debye-Hückel 公式为

$$\lg\gamma_i = -Az_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.30I\right) \qquad (11-23)$$

将式(11-23)代入式(11-19)得

$$\lg(k/k^{\infty}) = 2Az_Az_B\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.30I\right) \qquad (11-24)$$

当产物与反应物所带的电荷不同时,则溶液中离子强度在反应进程中可以发生明显的变化,此时第(1)、(2)类型的反应其速率常数将随反应进程而变化。另外,需改变反应物浓度作多次实验时,每次实验离子强度不同亦使 k 值不同,为了避免以上情况的出现,通常在反应体系中加入大量的惰性盐如 $NaClO_4$、KNO_3 等,以保持离子强度在反应进程中或在多次实验中保持基本恒定,所得表观速率常数与离子强度有关。故实验所得的动力学数据需注明加入什么惰性盐及在什么离子强度下获得的。对于未知反应机理的反应来说,研究速率常数 k 随离子强度的变化可以确定 z_Az_B,为探讨反应机理提供有用的信息。

11.2 催化反应

11.2.1 催化作用和催化剂

当体系中加入少量反应物种以外的其他组分时,引起反应速率的显著改变,而这些外加物质在反应终了时,不因反应而改变其数量和化学性质,这类作用称为催化作用(catalysis),而此种外加物质称为催化剂(catalyst)。

催化剂可分为正催化剂和负催化剂,助催化剂和自身催化剂。正催化剂是指加入催化剂后使反应加快。负催化剂是指使反应减慢。如少量外加物质使催化剂作用加强,而该外加物质单独存在(即无催化剂)时不能加速反应,此外加物质称为助催化剂。自身催化剂是反应产物就是催化剂,称此为自催化作用。例如,高锰酸钾滴定草酸,最初几滴并不立即退色,滴定至后阶段,退色很快,这就是由于 Mn^{2+} 对 $KMnO_4$ 还原反应有催化作用。德国 K. Ziegler、意大利 G. Natta 因发明 Ziegler-Natta 催化剂,首次合成了定向有规高聚物,而获得 1963 年诺贝尔化学奖。

催化反应可分为:(1)均相催化反应(homogeneous catalysis)。催化剂和反应物、产物均在同一相中。例如酸碱催化、均相络合催化等。(2)非均相催化反应

(heterogeneous catalysis，又称复相催化反应或称接触催化反应)。反应发生在两相界面上，例如气-固催化反应、催化剂为固相、反应物为气相。这部分内容将在"界面现象"一章讨论。(3)酶催化反应(enzyne catalysis)，介于上述两者之间。

11.2.2　催化剂的基本特征

(1) 催化剂参与催化反应，但反应终了时，催化剂的化学组成和数量不发生变化。

(2) 催化剂只能加速热力学所允许的反应而不能引起热力学所不允许的反应实现，即只能缩短达到平衡的时间，而不能改变平衡态。

(3) 催化剂不改变反应体系的始末态，当然不会改变反应热。

(4) 催化剂的作用根本上是改变反应的历程，其宏观表现是活化能的显著变化，导致反应速率的改变。

(5) 催化剂活性。催化剂的活性是衡量催化剂效能的重要指标。催化剂活性可用催化反应速率表示，如果忽略非催化反应的速率，那么催化反应的速率 r 可以定义为

$$r = \frac{1}{Q}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q}\frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B}{dt} = \frac{\dot{\xi}}{Q} \tag{11-25}$$

式中 Q 表示催化剂的数量。

如果 Q 用质量 m 来表示，则

$$r_m = \dot{\xi} / m \tag{11-26}$$

此时 r_m 称为比反应速率(specific rate of reaction)，也称指定条件下催化剂的比活性(specific activity of the catalyst)。r_m 的 SI 单位为$mol \cdot s^{-1} \cdot kg^{-1}$。

如果 Q 用体积 V 来表示，则

$$r_V = \dot{\xi} / V \tag{11-27}$$

式中 V 为催化剂的体积，它包括粒子之间的空间。此时 r_V 称为每单位体积催化剂的反应速率(rate of reaction per unit volume of catalyst)。r_V 的 SI 单位为 $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$。

如果 Q 用面积 A 来表示，则

$$r_A = \dot{\xi} / A \tag{11-28}$$

式中 A 为催化剂的表面积。IUPAC 建议将 r_A 暂时称为表面反应速率(areal rate of reaction)。r_A 的 SI 单位为 $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$。

(6) 催化剂有特殊的选择性，某一类反应只能用某些催化剂来进行催化反应。用选择率 S 来定量描述催化剂的选择性。选择率 S 是表示在催化剂上的两个或者两个以上的竞争反应的相对速率。这种竞争反应，包括不同反应物进行的联立

反应,或者一种反应物参加到两个或两个以上的反应。对于后一种情况,选择率 S 可以用两种方法来定义。第一种方法是按式(11-29)对每一种产物规定一个分选择率(fractional selectivity) S_F。

$$S_F = \dot{\xi}_i / \sum_i \dot{\xi}_i \tag{11-29}$$

第二种方法是按式(11-30)对每一对产物规定一个相对选择率(relative selectivity) S_R。

$$S_R = \dot{\xi}_i / \dot{\xi}_j \tag{11-30}$$

按照上面的定义,S 为量纲为 1 的量。

(7) 在催化剂或反应体系内加入少量的杂质,常可以强烈地影响催化剂的作用,这些杂质可以起助催化剂或毒物的作用。

11.2.3　均相酸碱催化

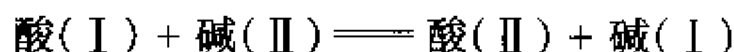
溶液中的反应普遍存在着质子传递步骤,所以研究酸碱催化反应特别具有意义。以酸作为催化剂的溶液反应有蔗糖水解,乙烯水合为乙醇,缩醛水解,环氧乙烷水解为乙二醇,Backmann 重排反应等。以碱为催化剂的例子有醇醛缩合,环氧丙烷水解为甘油等。同时受酸、碱催化的反应有乙醛水合,$RCONH_2$ 和 RCN 的水解(R 为烃基)等。

11.2.3.1　酸、碱定义

按 Arrhenius 定义,在水溶液中产生 H^+ 或(H_3O^+)的物种称为酸,产生 OH^- 的物种称为碱。按 Brϕnsted 广义酸碱定义,凡能给出质子的物质称为酸(HA),例如 NH_4^+;凡能接受质子的物质称为碱(A^-),例如 NH_3。按 Lewis 酸碱定义,凡能接受电子(或电子对)的物质称为酸,例如 BF_3;凡能给出电子(或电子对)的物质称为碱,例如吡啶等。

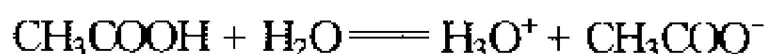
11.2.3.2　氢离子与氢氧离子催化

酸碱催化的实质是质子或电子的转移,一些有质子转移的反应如水合与脱水,酯化与水解,烷基化与脱烷基化等;一些有电子转移的反应如亲核或亲电取代反应等一般均可采用酸碱催化。酸与碱的关系可用下列化学方程式表示:

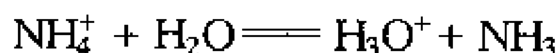


酸(Ⅰ) + 碱(Ⅱ) ══ 酸(Ⅱ) + 碱(Ⅰ)

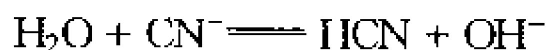
例如



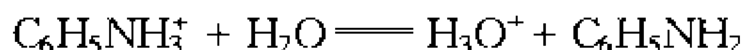
$$CH_3COOH + H_2O = H_3O^+ + CH_3COO^-$$



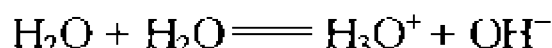
$$NH_4^+ + H_2O = H_3O^+ + NH_3$$



$$H_2O + CN^- = HCN + OH^-$$



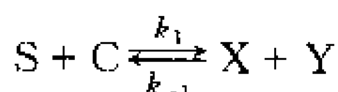
$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O = H_3O^+ + C_6H_5NH_2$$



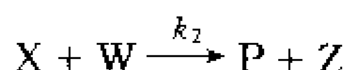
$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

可见同一种物质可以是酸,也可以是碱,这决定于与它作用的另一种物质。水在酸溶液中是碱,在碱溶液中是酸。一般地说,在广义酸的催化作用中,反应物是碱;在广义碱的催化作用中,反应物是酸。

在均相酸碱催化反应中,常引用 Herzfeld-Laidler 机理



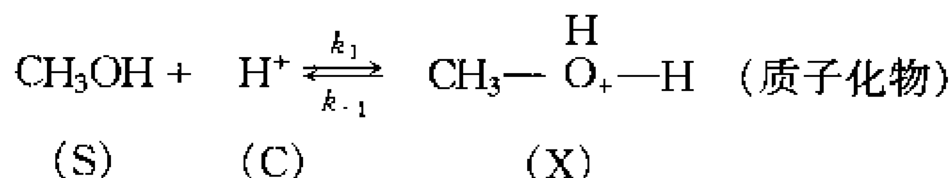
$$S + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X + Y$$



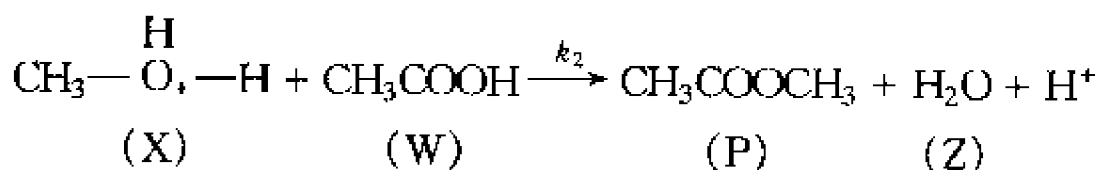
$$X + W \xrightarrow{k_2} P + Z$$

式中 S 代表底物(substrate),即反应物,C 是催化剂,X 为中间物,P 为产物,Y 与 W 为其他组元,可以不存在,Z 可以是催化剂或不止一种组元。对不稳定中间物 X 可采用稳态近似法或平衡浓度近似法处理,视具体反应而定。

例如,酯化反应用酸催化,其可能机理如下:



$$\underset{(S)}{CH_3OH} + \underset{(C)}{H^+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{(X)}{CH_3-\overset{H}{O_+}-H} \quad (质子化物)$$



$$\underset{(X)}{CH_3-\overset{H}{O_+}-H} + \underset{(W)}{CH_3COOH} \xrightarrow{k_2} \underset{(P)}{CH_3COOCH_3} + H_2O + \underset{(Z)}{H^+}$$

$$r_c(催化) = k_2[CH_3-OH_2^+][CH_3COOH]$$

对质子化反应按平衡近似处理

$$[CH_3OH_2^+] = \frac{k_1}{k_{-1}}[H^+][CH_3OH][CH_3COOH]$$

代入上式得

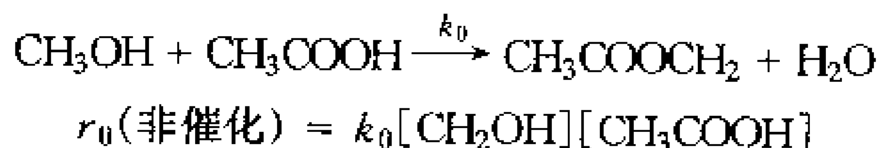
$$r_c(催化) = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[H^+][CH_3OH][CH_3COOH]$$

$$= k_{H^+}[H^+][CH_3OH][CH_3COOH]$$

式中

$$k_{H^+} = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}$$

若同时考虑非催化反应



$$CH_3OH + CH_3COOH \xrightarrow{k_0} CH_3COOCH_2 + H_2O$$

$$r_0(非催化) = k_0[CH_2OH][CH_3COOH]$$

则总反应速率为

$$
\begin{aligned}
r &= r_0 + r_c = (k_0 + k_{H^+}[H^+])[CH_3OH][CH_3COOH] \\
&= k_{obs}[CH_3OH][CH_3COOH]
\end{aligned}
\tag{11-31}
$$

表观速率常数 k_{obs}为

$$k_{obs} = k_0 + k_{H^+}[H^+] \tag{11-32}$$

以 k_{obs}对$[H^+]$作图为一直线,其斜率为 k_{H^+},截距为 k_0。

在水溶液中进行的反应,若同时存在非催化反应,酸(H_3O^+)催化及碱(OH^-)催化反应时,则此反应的表观速率常数为

$$k_{obs} = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}K_w/[H^+] \tag{11-33}$$

式中

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

以 k_{obs}对$[H^+]$作图应为一上凹曲线,在最低点有

$$\frac{dk_{obs}}{d[H^+]} = k_{H^+} - \frac{k_{OH^-} - K_w}{k_{H^+}} = 0$$

$$[H^+]_{min} = \left(\frac{k_{OH^-} - K_w}{k_{H^+}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$(k_{obs})_{min} = k_0 + 2(k_{H^+}k_{OH^-}K_w)^{\frac{1}{2}} \tag{11-34}$$

若只有非催化反应时,$k_{obs} = k_0$,$\lg k_{obs} = \lg k_0$;

当以 H_3O^+催化为主时,$k_{obs} = k_{H^+}[H^+]$,$\lg k_{obs} = \lg k_{H^+} - pH$;

若以 OH^-催化为主时,$k_{obs} = k_{OH^-}K_w/[H^+]$,$\lg k_{obs} = \lg(k_{OH^-}K_w) + pH$;

可看出,H_3O^+催化与 OH^-催化反应的 $\lg k_{obs}$与 pH 之间存在线性关系。

11.2.3.3 Brønsted 酸、碱催化

除 H_3O^+、OH^-起到酸、碱催化作用外,Brønsted 广义的酸或碱同样能起催化作用。例如,硝胺的分解反应



$$H_2NNO_2 \longrightarrow H_2O + N_2O$$

当加入苯甲酸或苯甲酸钠盐的缓冲溶液时,虽然其中 H_3O^+ 与 OH^- 浓度变化不大,但反应的 k_{obs}及苯甲酸钠盐浓度有明显变化,这是由于 $C_6H_5COO^-$ 为广义碱起催化作用。

酸碱催化反应速率常数的测定,一般是在保持离子强度不变的条件下,使反应在具有不同 pH 的一系列缓冲溶液中进行。因为作为催化剂的酸(或碱)存在离解

平衡：$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$，$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$，因此溶液中[$H^+$]、[$OH^-$]，[HA]及[$A^-$]之间保持一定的关系。正因为这种离解平衡关系的存在，因而可以把酸碱催化反应速率常数与酸（或碱）离群平衡常数关联起来。早在 19 世纪 20 年代，Brønsted 从大量实验总结出，对于一给定反应，在以不同酸（或碱）作用下，其催化反应速率常数（比催化活性）k_a（或 k_b）的对数与酸（或碱）的离解平衡常数 K_a（或 K_b）的对数之间存在着线性关系。a 代表广义酸，b 代表广义碱。

$$\lg k_a = \alpha_a - \beta_a \lg K_a \qquad \lg k_a = \alpha_a + \beta_a \mathrm{p}K_a \tag{11-35}$$

$$\lg k_b = \alpha_b - \beta_b \lg K_b \qquad \lg k_b = \alpha_b + \beta_b \mathrm{p}K_b \tag{11-36}$$

式中 α_a、α_b、β_a、β_b 是由反应的本性决定，与催化剂的选择无关的常数。这一关系称为 Brønsted 关系，或称 Brønsted 均相酸催化定律。

11.2.4　Hammett 方程

Hammett 对 1924 年 Brønsted 和 Pedersen 发表关于均相酸碱催化的论文很感兴趣，在大量实验数据总结的基础上，在 1935 年提出取代基对苯衍生物反应的速率常数 k 和平衡常数 K 的影响存在如下经验关系式

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma$$

$$\lg K = \lg K_0 + \rho\sigma$$

上述两式就是人们熟悉的 Hammett 方程。式中 k_0，K_0 是未取代的反应物的速率常数和平衡常数。取代常数 σ 是测量基团在苯环的对位或间位上取代 H 的极性（电子）效应，其值与反应的性质无关。一般可从文献查到。Hammett 选择苯甲酸在 25℃ 时在水溶液中的离解反应为标准，在此条件下令 $\rho = 1.00$，对某一取代基的 σ 值则定义为 $\lg(K/K_0)$，K 为取代苯甲酸的离解常数，K_0 为苯甲酸的离解常数。而反应常数 ρ 则与反应的性质有关（包括溶剂、温度因素等），其值是测量反应对极性效应的敏感度。

在 Hammett 的原始工作之后最重要的贡献是 1953 年 Taffe 的总结性论文，他引入统计力学方法并收集了 200 多个反应系列的实验数据。他认为 σ 值包含诱导效应和共轭效应[有些作者称为中介效应（mesomeric effect）或共振效应（resonance）]，二者可以定量地加以分开，并提出如下的关系式

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha\sigma_R$$

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$$

σ_I 表示诱导效应，而共轭效应 σ_R 在间位取代却有不同，多一项 α 值，称为接替系数（relay coefficient），Taffe 方程可以用下式表示

$$\lg(k/k_0) = \rho_I\sigma_I + \rho_R\sigma_R$$

这个方程可以应用于脂肪族和脂环族化合物的取代反应，文献上已列出一些常用

的 σ_I 和 σ_R 值。

11.2.5 直线自由能关系

根据过渡状态理论

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp(-\Delta^{\neq} G_{m,c}^{\ominus}/RT)$$

则有

$$\ln k \propto -\Delta^{\neq} G_{m,c}^{\ominus}$$

根据热力学关系

$$\ln K_c^{\ominus} = -\frac{\Delta^r G_{m,c}^{\ominus}}{RT}$$

这样可将 Brønsted 关系表示为

$$\Delta^{\neq} G_{m,c}^{\ominus} = \alpha' + \beta' \Delta_r G_{m,c}^{\ominus} \tag{11-37}$$

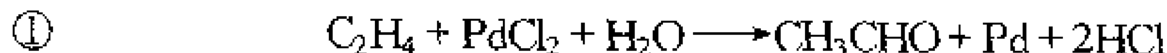
上式表明酸(或碱)催化反应的活化吉布斯自由能 $\Delta^{\neq} G_{m,c}^{\ominus}$ 与相应酸(或碱)在水中离解的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_{m,c}^{\ominus}$ 之间存在着线性关系,这种线性关系称为直线自由能关系(linear free energy relationship),这种关系有其更广泛的意义,Brønsted 关系仅仅是直线自由能关系的一种特例。我国化学家陈荣悌教授在这方面进行了长期的有创造性的工作。

早在 20 世纪 50 年代初,陈荣悌教授就认为配位化学领域也应存在直线自由能关系。经过大量的文献资料中实验数据的总结,他推导出配合物的稳定性与配体的酸碱强度之间存在直线自由能关系的定量关系式,并从理论上预测配合物的生成焓与配体的质子化焓(或中和热)之间亦应存在线性关系,即直线焓关系(linear enthalpy relationships)。经过多年的实验结果,证明配位化学中确实存在直线焓关系,而且相当普遍。根据热力学第二定律,一个体系如果存在直线自由能关系和直线焓关系,也应存在直线熵关系(linear entropy relationships)。这一线性关系被许多实验所证实。因此,可以将直线自由能关系、直线焓关系和直线熵关系三者归纳为线性热力学函数关系(linear thermodynamic function relationships)。此外,由于反应的焓变 ΔH 和熵变 ΔS 之间是相互补偿的能量参数,故 ΔH 和 ΔS 之间的线性关系也曾被称为反应的补偿定律(law of compensation)或补偿效应(compensation effect)。更普遍的名词为等动力学关系(isokinetic relationships)。这种线性关系也应包括在线性热力学函数关系之内,因而可将所有热力学函数之间的线性关系总称为线性热力学函数关系。这些线性关系和所有能量之间的线性关系,均称为相关分析(correlation analysis)。

11.2.6　络合催化

络合催化的含义是泛指在反应过程中,催化剂与反应基团直接构成配键,形成中间络合物,使反应基团活化(所以又称为配位催化)。如果反应基团与催化剂无络合能力,或不直接参与配键的形成,则催化剂的作用就不属于络合机理的范畴。络合催化包括均相络合催化和以固体物质为催化剂的多相络合催化。

溶液中的催化,近几十年来有较大发展的是均相络合催化。由于这种催化具有速率高、选择性好等优点,目前已在聚合、氧化、还原、异构化、环化、羟基化等反应中得到广泛应用。利用过渡金属元素的络合物作催化剂,近年来有了很大的发展。例如乙烯在 $PdCl_2$ 和 $CuCl_2$ 水溶液中氧化为乙醛已经实现了工业化。主要反应为

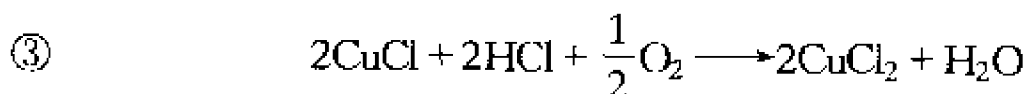


$$① \quad C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

然后 $CuCl_2$ 将 Pd 氧化为 $PdCl_2$,而生成的 CuCl 可以比较快地被氧化为 $CuCl_2$,即

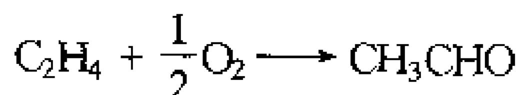


$$② \quad 2CuCl_2 + Pd \longrightarrow 2CuCl + PdCl_2$$



$$③ \quad 2CuCl + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

总反应式为

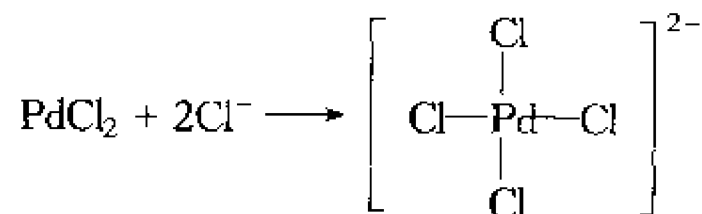


$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$$

当溶液中 H_3O^+ 和 Cl^- 的浓度适中时,测得该反应的动力学方程为

$$r = k_{obs}\frac{[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[H_3O^+][Cl^-]^2} \tag{11-38}$$

反应(a)的络合催化机理可能是,$PdCl_2$ 在盐酸溶液中以络离子 $[PdCl_4]^{2-}$ 存在,即



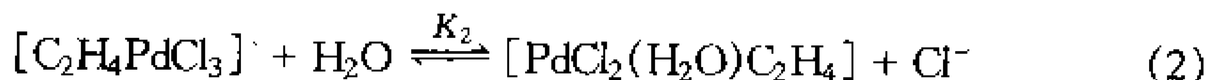
$$PdCl_2 + 2Cl^- \longrightarrow \left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl—Pd—Cl \\ | \\ Cl \end{array}\right]^{2-}$$

它能强烈地吸引乙烯生成 $[C_2H_4PdCl_3]^-$ 络离子,反应为



$$[PdCl_4]^{2-} + C_2H_4 \xrightleftharpoons{K_1} [C_2H_4PdCl_3]^- + Cl^- \tag{1}$$

接着络离子与水作用,发生配位基的置换,即

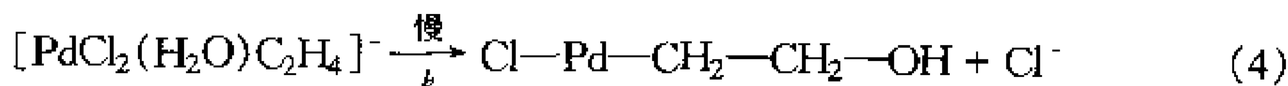


$$[C_2H_4PdCl_3]^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_2} [PdCl_2(H_2O)C_2H_4] + Cl^- \tag{2}$$



$$[PdCl_2(H_2O)C_2H_4] + H_2O \xrightleftharpoons{K_3} [PdCl_2(OH)C_2H_4]^- + H_3O^+ \tag{3}$$

最后经过络离子内部重排,生成乙醛



$$[PdCl_2(H_2O)C_2H_4]^- \xrightarrow[k]{慢} Cl—Pd—CH_2—CH_2—OH + Cl^- \tag{4}$$



$$Cl—Pd—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow{快} HCl + Pd + CH_3CHO \qquad (5)$$

反应(1)、(2)、(3)都是对峙反应,接近于平衡,因此整个反应由最慢的反应(4)所控制,由平衡态近似法可以推导出动力学方程为

$$r = kK_1K_2K_3\frac{[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[H_3O^+][Cl^-]^2} \qquad (11-39)$$

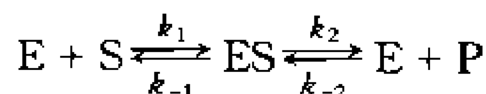
与实验的动力学方程(11-38)一致。但是几个反应中间物未能直接检验出来,只是在无水的条件下制得了二聚物$[C_2H_3PdCl_4]_2$,研究了它的性质和结构,发现它遇水能很快生成乙醛。

在络合催化过程中,或者催化剂本身是络合物,或者是反应历程中催化剂与反应物生成络合物。因此,在研究此类催化反应时,除了用前面介绍过的催化作用基本规律外,尚需应用络合物化学的理论和方法。

11.2.7　酶催化反应

在生物体中发生的化学反应大多能被称为酶(enzyme)的分子所催化。酶是一种蛋白质分子,其相对分子质量在 $10^4 \sim 10^6$ 之间。酶的催化作用是有选择性的,一种酶只能使特定的反应物转化成特定的产物,另一种酶只能催化某一类反应(例如,酯水解)。酶能在很大程度上降低反应活化能。如果没有酶的存在,则许多生化反应的速率可小到忽略不计的程度。被酶所作用的分子称为底物(substrate)。底物与酶上的特定活性中心结合,形成酶-底物络合物。底物与酶结合后转化为产物,然后从酶上释放出。某些生理毒物与酶的活性中心结合后,就抑制酶的作用。抑制剂的结构与酶底物的结构相似(氰化物抑制细胞色素氧化酶)。

酶催化的机理可有许多种,我们只考虑其中最简单的一种机理,即



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E + P$$

式中 E 是(自由)酶,S 是底物,ES 是酶-底物络合物,P 是产物。总反应是 S ⟶ P。酶在第 1 步中消耗,但在第 2 步中再生。

在大多数酶反应动力学的实验研究中,酶的浓度比底物浓度小很多:[E]≪[S],因此[ES]≪[S],可以采用稳态近似法处理 ES。

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] + k_{-2}[E][P]$$

如果$[E]_0$ 是酶的起始浓度,则$[E]_0 = [E] + [ES]$。因为反应过程中酶的浓度[E]一般不知道,而$[E]_0$ 却是已知的,所以用$[E]_0 - [ES]$代替[E]。

$$0 = ([E]_0 - [ES])(k_1[S] + k_{-2}[P]) - (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[\mathrm{ES}]=\frac{k_1[\mathrm{S}]+k_{-2}[\mathrm{P}]}{k_{-1}+k_2+k_1[\mathrm{S}]+k_{-2}[\mathrm{P}]}[\mathrm{E}]_0 \tag{11-40}$$

$$\begin{aligned} r &= -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{S}]}{\mathrm{d}t} \\ &= k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}]-k_{-1}[\mathrm{ES}] \\ &= k_1([\mathrm{E}]_0-[\mathrm{ES}])[\mathrm{S}]-k_{-1}[\mathrm{ES}] \\ &= k_1[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]-(k_1[\mathrm{S}]+k_{-1})[\mathrm{ES}] \end{aligned} \tag{11-41}$$

因为中间物 ES 的浓度很小，所以 $-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{S}]}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}$。

将式(11－40)代入式(11－41)可得

$$r=\frac{k_1k_2[\mathrm{S}]-k_{-1}k_{-2}[\mathrm{P}]}{k_1[\mathrm{S}]+k_{-2}[\mathrm{P}]+k_{-1}+k_2}[\mathrm{E}]_0$$

通常反应完成的百分率较低，且决定于反应的起始速率。令 $[\mathrm{P}]=0$，$[\mathrm{S}]=[\mathrm{S}]_0$，则反应的起始速率 r_0 为

$$r_0=\frac{k_1k_2[\mathrm{S}]_0[\mathrm{E}]_0}{k_1[\mathrm{S}]_0+k_{-1}+k_2}=\frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]_0}{K_\mathrm{M}+[\mathrm{S}]_0} \tag{11-42}$$

式中 $K_\mathrm{M}\equiv\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}$，称为 Michaelis 常量($K_\mathrm{M}$ 不是平衡常数)。式(11－42)的倒数是

$$\frac{1}{r_0}=\frac{K_\mathrm{M}}{k_2[\mathrm{E}]_0}\cdot\frac{1}{[\mathrm{S}]_0}+\frac{1}{k_2[\mathrm{E}]_0} \tag{11-43}$$

式(11－42)称为 Michaelis-Menten 公式，式(11－43)称为 Lineweaver-Burk 公式。保持$[\mathrm{E}]_0$ 不变，测定几个$[\mathrm{S}]_0$ 的 r_0 值，作$\frac{1}{r_0}$对$\frac{1}{[\mathrm{S}]_0}$图，应得一条直线，从直线的斜率和截距可求出 k_2 和 K_M(因为$[\mathrm{E}]_0$ 是已知的)。严格地说，r_0 不是 $t=0$ 时的速率，因为在稳态条件建立前，有一个很短促的诱导期，但是诱导期一般很短，不易检测出。

在$[\mathrm{E}]_0$ 恒定情况下，作 r_0 对$[\mathrm{S}]_0$ 图(图 11－1)。在底物的浓度很高的极限情况下，事实上所有酶都变成 ES 络合物，反应速率变为最大，与底物浓度无关。由式(11－42)知，当$[\mathrm{S}]_0\gg K_\mathrm{M}$ 时，$r_\mathrm{m}=k_2[\mathrm{E}]_0$，$r_\mathrm{m}$ 是最大反应速率。在低底物浓度情况下，由式(11－42)得

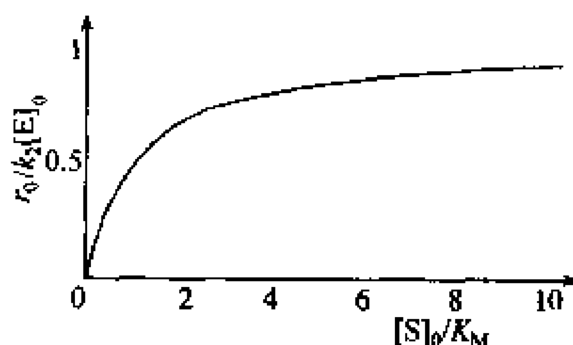


图 11－1　Michaelis-Menten 机理的 $r_0/k_2[\mathrm{E}]_0\sim[\mathrm{S}]_0/K_\mathrm{M}$ 图

$$r_0 = \left(\frac{k_2}{K_M}\right)[E]_0[S]_0$$

反应是二级反应。由式(11－42)知，在$[E]_0 \ll [S]_0$情况下，r_0总是正比于$[E]_0$，所以稳态条件成立。

K_M的量纲是浓度，当$K_M=[S]_0$时，则$r_0=\frac{1}{2}r_m$，即，Michaelis 常量K_M等于反应速率达到最大反应速率的一半时的底物浓度，如图 11－2 所示。式(11－43)可写成下列形式

$$\frac{1}{r_0} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{r_m} \tag{11-44}$$

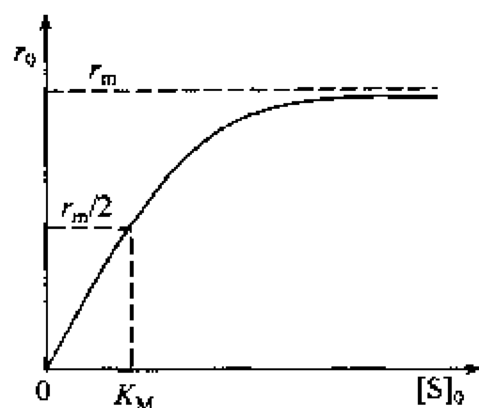


图 11－2　K_M值

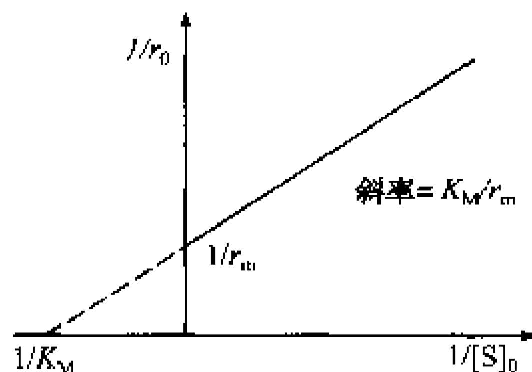
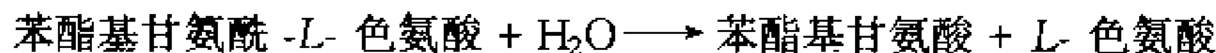


图 11－3　K_M值的求算

在$[E]_0$恒定情况下，作$\frac{1}{r_0}$对$\frac{1}{[S]_0}$图，应得一条直线，直线外推至横坐标轴上$\left(\frac{1}{r_0}=0\text{处}\right)$，可得$K_M$值，如图 11－3 所示。

$\frac{r_m}{[E]_0}$称为酶变率(turnover number of the enzyme)。酶变率是单位时间内 1mol 酶所形成的产物的最大物质的量，也是单位时间内一个酶分子所形成的产物的最大分子数。根据所设想的上述最简单酶反应机理，酶变率等于k_2。酶变率一般在10^{-2}～$10^6 s^{-1}$之间，通常为$10^3 s^{-1}$。一个碳酸酐酶分子能每秒脱水 600 000 个H_2CO_3分子(从肺毛细管中排泄出CO_2时，$H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$的平衡是很重要的)。

例 11－1　苯酯基甘氨酰-*L*-色氨酸被胰肽酶的催化水解按下列反应进行



苯酯基甘氨酰-*L*-色氨酸 + $H_2O \longrightarrow$ 苯酯基甘氨酸 + *L*-色氨酸

25℃时 pH＝7.5 的色氨酸的生成速率数据如下：

$[S]_0$/mmol·dm^{-3}	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0
r_0/mmol·dm^{-3}·s^{-1}	0.024	0.036	0.053	0.060	0.064

根据 Lineweaver-Burk 公式作图，试求K_M和r_m值。

解　为了作图,将原始数据变成下表所列形式:

$[S]_0$/mmol·dm^{-3}	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0
$\frac{1}{r_0}$/mmol^{-1}·dm^{-3}·s	41.7	27.8	18.9	16.7	15.6
$\frac{1}{[S]_0}$/mol^{-1}·dm^3	400	200	100	66.7	50

作$\frac{1}{r_0}$对$\frac{1}{[S]_0}$图,得图 11-4 所示的直线,由直线的斜率和截距可求出 $K_M = 6.39$ mmol·dm^{-3}, $r_m = 0.084\ 7$ mmol·dm^{-3}·s^{-1}。

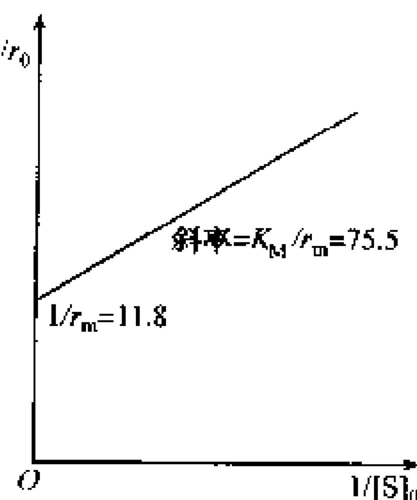
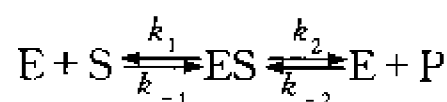
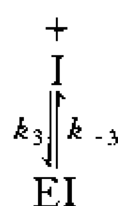


图 11-4　$\frac{1}{r_0}$-$\frac{1}{[S]_0}$图

研究酶的抑制机理,对于了解生理过程和药物作用有重要的意义。抑制作用有许多种,其中之一称为竞争性抑制。竞争性抑制剂与底物分子在结构上很相似,它也可以占据酶上的活性中心,但是几乎不发生化学反应,却与底物发生了竞争占据酶上的活性中心。如以 I 代表抑制剂,则反应机理可写成



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E + P$$



$$\begin{array}{c} + \\ I \\ k_3 \downarrow\uparrow k_{-3} \\ EI \end{array}$$

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

令

$$K_M = \frac{[E][S]}{[ES]} \quad K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$$

$$[E]_0 = \frac{K_M[ES]}{[S]} + [ES] + \frac{[E][I]}{K_I} = \frac{K_M[ES]}{[S]} + [ES] + \frac{K_M[I]}{K_I[S]}[ES]$$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{\frac{K_M}{[S]} + 1 + \frac{K_M[I]}{K_I[S]}}$$

$$r = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0}{\frac{K_M}{[S]} + 1 + \frac{K_M[I]}{K_I[S]}} \qquad (11-45)$$

当[S]很大时，$r_m = k_2[E]_0\left(因为\frac{K_M}{[S]} \ll 1, \frac{K_M[I]}{K_I[S]} \ll 1\right)$，这与没有抑制剂的情况相同。式(11－45)也可写成

$$r = \frac{r_m[S]}{[S] + K_M\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right)} \tag{11-46}$$

或

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m}\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right)\frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m} \tag{11-47}$$

将$\frac{1}{r}$对$\frac{1}{[S]}$作图，所得直线的截距与没有抑制剂的情况相同，但其斜率却不同[见式(11－44)]。图11－5表示竞争性抑制剂对r和K_M的影响。比较式(11－44)和式(11－47)可得

$$K'_M = K_M\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) \tag{11-48}$$

式中K'_M和K_M分别代表有和没有抑制剂时的Michaelis常量。

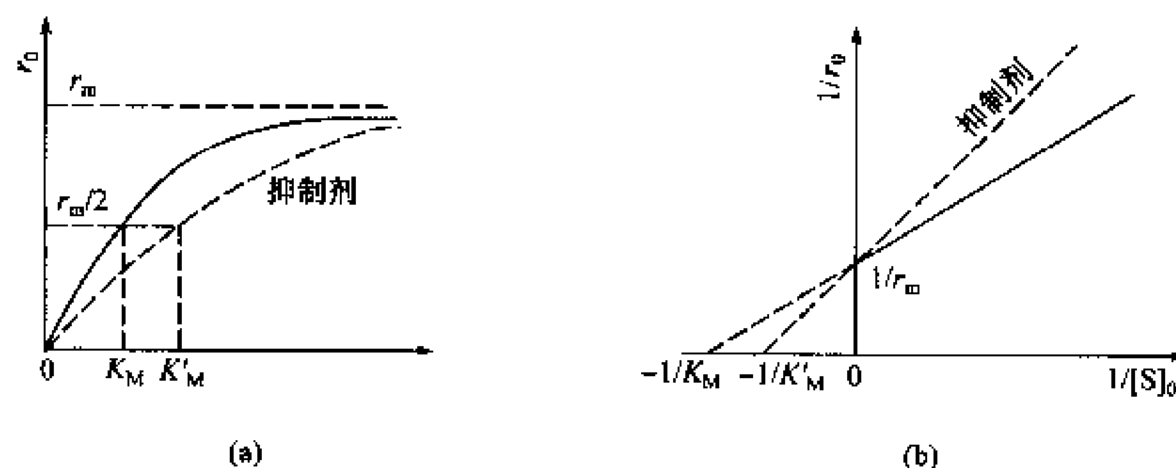
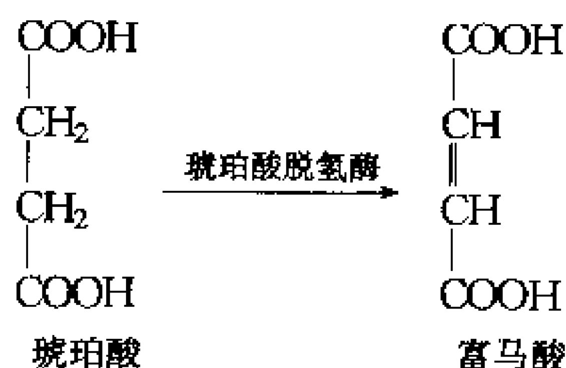
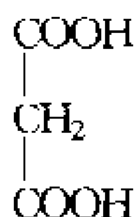


图11－5　竞争性抑制剂对r和K_M的影响

竞争性抑制作用的经典例子是琥珀酸脱氢酶的情况。这种酶的正常底物是琥珀酸，酶催化氧化成富马酸



丙二酸的结构为



它是琥珀酸脱氢酶的竞争性抑制剂。琥珀酸与丙二酸之间只差一个 CH_2 基,彼此分子结构相似。因为丙二酸分子没有氧化型,所以它不能作为另一种底物。丙二酸盐的 $K_1=1\times10^{-5}$,这意味着,丙二酸盐的浓度为 $1\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,就能使琥珀酸脱氢酶的活性降低一半($K'_M=2K_M$)。

竞争性抑制作用是可逆的,稀释抑制剂或加入过量底物可以防止抑制作用发生。另一种抑制作用是非竞争性抑制,它是不可逆的,加入大量底物不能防止抑制作用发生。最简单的非竞争性抑制作用是 r_m 降低,K_M 不变的情况,如图 11-6 所示。也有 r_m 和 K_M 同时受影响的非竞争性抑制作用。

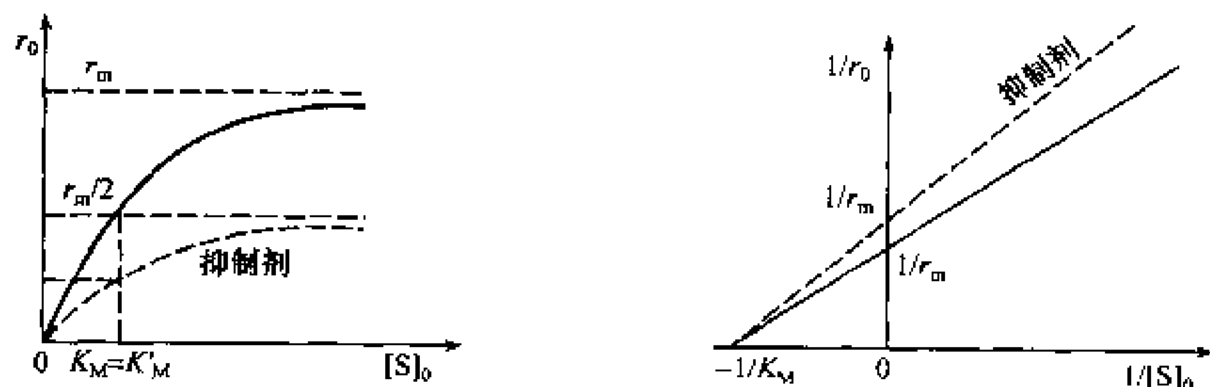


图 11-6 非竞争性抑制剂对 r 和 K_M 的影响

11.3 光化学反应

11.3.1 光化学反应特征

光化学是研究在光的作用下进行的化学反应,这类反应称为光化学反应。普通化学反应(可称为热反应,thermal reaction)是通过分子间碰撞后活化而引起的,所有热反应的特点是只有当反应体系的自由能在恒温恒压条件下降低时才有可能自动发生,在不存在有用功的条件下不可能发生自由能增加的热反应。但是,热活化(thermal activation)不是使原子和分子的能量升高至使它发生反应的惟一手段。我们已观察到原子和分子可以吸收辐射能。事实上,当分子吸收足够量辐射能时可以被破坏。原子或分子吸收了足够能量的光子后变成激发态原子或分子。在高能量激发态下,分子就比在基态下更容易进行化学反应。在光化学反应中,分子的活化能来自光吸收。吸收光可以影响化学反应速率,可以在热反应不能发生的条件下引起化学变化。

非催化热反应速率在固定浓度下只受温度变化的影响。但是,光化学反应速率也可以受光强度变化的控制。在光化学反应中,被活化的分子数与光强度有关。因此,活化分子的浓度正比于照射反应物的光强度。在足够强的光照下,在常温下就能引起在高温下才能进行的反应。因为光化学活化与温度毫无关系,所以活化速率通常与温度无关,即使在液氮或液氦下冻成固体时,也可以光解。

不仅自发反应可以被光照后发生,许多反应也可以在自由能增加的情况下进行。在自发反应中光照起着加速热反应的作用,即起催化剂的作用。在非自发反应中,将辐射能供给反应体系,可以增加反应物的自由能,从而使 ΔG 变成负的。这类过程的典型例子是光合成(photosynthesis),植物的叶绿素利用日光将 CO_2 和 H_2O 合成碳水化合物和氧气,此反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 2\,878.6 kJ \cdot mol^{-1}$,所以在没有光照的情况下反应平衡位置处在极左边,反应几乎不能向右进行。但是,在光的作用下,叶绿素吸收可见光后,可以使反应向右进行。这种使热力学自发反应逆向进行的其他例子是,大气中氧气转变成臭氧和 HCl 分解成氢和氯。

光化学反应比热反应更具有选择性。利用单色光可以使混合物中某一组分激发成高能量状态。相反地,加热混合物使其中所有组分的平动能都增加。在有机合成中已利用光化学反应的高度选择性的特征,可以根据人们的意愿来设计特定化学反应,即所谓“分子裁剪”,这是激光在化学反应中的应用。

11.3.2　光化学基本定律

11.3.2.1　光化学第一定律

“只有被分子吸收的光才能引起分子的光化学反应。”这是 19 世纪由 Grotthus 和 Draper 总结的第一个光化学定律。但是,这并不意味着吸收的光一定能引起化学反应。应用 Grotthus-Draper 定律于光化学反应,必须知道初吸收的能量。光化学过程包括光化学初级过程及光化学次级过程。Noyes Porter 及 Jolley 等定义光化学初级过程包括一系列步骤,它以分子吸收光子生成激发态分子开始,以激发态分子消失或以该激发态分子的活性转变为不大于周围同类分子而告终。光化学次级过程是继初级过程后进行的一系列反应,这是热反应。

11.3.2.2　光化学第二定律

20 世纪初由 Stark 和 Einstein 提出,“在光化学初级过程中,体系每吸收一个光子则活化一个分子(或原子)”。这又称为 Stark-Einstein 定律。它描述被吸收的光子与被活化的分子之间的定量关系,有时又称为光化当量定律。严格地讲,它只适用于光化学初级过程或光的吸收。但是在激光问世后,发现有的分子可以进行多光子反应,也有一个光子激发两个分子的。在光强度更高、激发态分子寿命较

长,浓度又较高的情况下,此定律就不被遵循了。

一个光子的能量 ε 与光的频率有关,$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$。1mol 光子的能量称为 1Einstein(E),即

$$1\text{E} = Lh\nu = Lhc/\lambda = 0.1196/(\lambda/\text{m})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在光化学中使用的能量单位除用 J 外,还有电子伏特(eV)和波数(cm^{-1}),它们之间有如下关系

$$1\text{eV} = 96.49\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 8065.7\text{cm}^{-1}$$

$$1\text{cm}^{-1} = 0.0119\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.2398\times10^{-4}\text{eV}$$

11.3.2.3　Lambert-Beer 定律

设有一束平行的光通过纯物质 B 或 B 溶于不吸收光和不与 B 强烈作用的溶剂中的溶液。光束可以包含连续不同的波长,但是我们只注意从 λ 到 $\text{d}\lambda$ 范围很狭的波长的光辐射(λ 是真空中或空气中测得的波长,而不是吸收样品中的波长)。光强度 I 的定义是单位时间内落到垂直于光束的单位面积上的能量。光强度正比于单位时间内射在单位面积上的光子数。令 $I_{\lambda,0}$ 为入射到样品上波长在 $\lambda \sim \lambda+\text{d}\lambda$ 范围内的光强度,I_λ 为通过长度为 x 的样品的透过光的强度;令 N_λ 为波长在 $\lambda \sim \lambda+\text{d}\lambda$ 的单位时间内射在单位面积样品上的光子数,$\text{d}N_\lambda$ 为被厚度为 $\text{d}x$ 样品吸收的光子数。在厚度为 $\text{d}x$ 样品中一定光子被吸收的概率是 $\text{d}N_\lambda/N_\lambda$,此概率正比于 $\text{d}x$ 中的 B 分子数,也正比于此层溶液中 B 的物质的量 $\text{d}n_\text{B}$。$\text{d}n_\text{B}$ 正比于 B 的物质的量浓度 c_B 和液层厚度 $\text{d}x$。因此,$\text{d}N_\lambda/N_\lambda \propto c_\text{B}\text{d}x$。

令 $\text{d}I_\lambda$ 为波长为 λ 的光通过厚度为 $\text{d}x$ 的液层后光强度的变化,则 $\text{d}I_\lambda \propto -\text{d}N_\lambda$(负号是由于 $\text{d}N_\lambda$ 是正的,$\text{d}I_\lambda$ 必是负的)。由于 $I_\lambda \propto N_\lambda$,所以 $\text{d}I_\lambda/I_\lambda \propto -\text{d}N_\lambda/N_\lambda$,$\text{d}I_\lambda/I_\lambda \propto -c_\text{B}\text{d}x$。令 α_λ 为比例系数,称为吸收系数(absorption coefficient),则

$$\text{d}I_\lambda/I_\lambda = -\alpha_\lambda c_\text{B}\text{d}x$$

$$\int_{I_{\lambda,0}}^{I_\lambda}\frac{\text{d}I_\lambda}{I_\lambda} = -\alpha_\lambda c_\text{B}\int_0^x\text{d}x$$

$$\ln\frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}} = 2.303\lg\frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}} = -\alpha_\lambda c_\text{B}x \qquad (11-49)$$

令 $\varepsilon_\lambda \equiv \alpha_\lambda/2.303$,并定义吸收率(absorbance)$A$ 为 $\lg(I_{\lambda,0}/I_\lambda)$,因此

$$A \equiv \lg\frac{I_{\lambda,0}}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda c_\text{B}x \qquad (11-50)$$

式(11-49)和式(11-50)就是 Lambert-Beer 定律。式(11-49)和式(11-50)也可写成

$$I_\lambda = I_{\lambda,0}\exp(-\alpha_\lambda c_B x) = I_{\lambda,0}10^{-\varepsilon c x} \qquad (11-51)$$

透射率(transmittance)T 的定义为 $T \equiv I_\lambda / I_{\lambda,0}$。

ε_λ 称为摩尔吸收系数(molar absorption coefficient)。在大多数情况下，c_B 的单位是 $mol \cdot dm^{-3}$，x 的单位是 cm，因此 ε_λ 的单位是 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。当溶液中含数种不同吸收组分 B、C、…，并且没有相互作用时，应有

$$dI_\lambda / I_\lambda = -(\alpha_B c_B + \alpha_C c_C + \cdots)dx$$

$$A \equiv \lg(I_{\lambda,0}/I_\lambda) = (\varepsilon_B c_B + \varepsilon_C c_C + \cdots)x$$

如果已知几个波长上的 B、C、…的摩尔吸收系数 ε_λ，则测定几个波长上的 $I_{\lambda,0}/I_\lambda$，就可以分析未知组成的溶液。

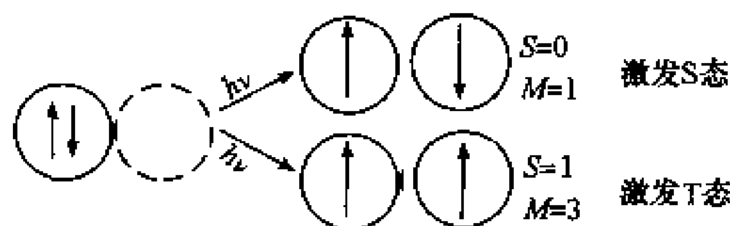
11.3.2.4　电子跃迁规则

分子吸收光子，电子跃迁至高能态，产生电子激发态分子。但需进一步知道电子被激发至何能态以及激发态分子的能量是多少?

电子跃迁时分子光谱项中的电子自旋多重度 M(multiplicity)起重要作用，按定义

$$M = 2S + 1$$

S 为分子中电子的总自旋量子数，M 代表分子中电子的总自旋角动量在 z 轴方向上的分量的可能值。如果分子中的电子自旋都是成对的，$S=0$，则 $M=1$，这种态被称为单重态(singlet state)或称 S 态。对大多数分子(O_2 和 S_2 例外)，特别是对绝大多数的有机化合物分子而言，基态分子中电子自旋总是成对的，因此分子的基态大都为单重态或 S 态(以 S_0 表示之)。在考虑电子跃迁时，我们只考虑激发时涉及的那一对电子，假设其他电子状态在激发时不变，这将出现两种可能的情况



如果被激发至空轨道的电子的自旋与原先在基态轨道的方向相同，则激发态的 $S=0$，$M=1$，此种电子激发态为 S 态，按其能量的高低可以 S_1、S_2…表示之。如果受激电子的自旋方向与原在基态的方向相反，产生了在两个轨道中的自旋方向平行的两个电子，则 $S=1$，$M=3$，此种态被称为三重态(triplet state)，以 T 表示，按能量高低可有 T_1、T_2…等激发 T 态。由于在三重态中，两个处于不同轨道的电子的自旋平行，两个电子轨道在空间的交盖较少，电子间的平均距变长，因而互相排斥的作用减低，所以 T 态的能量总比相应的 S 态为低。

在两个能态之间的电子跃迁中，概率大的称为允许跃迁，电子光谱中有强的谱

带。概率小的称为禁阻跃迁,电子光谱中有弱的谱带。支配它们的是电子跃迁选律。从量子力学可得到电子跃迁规则是 $\Delta S=0$ 为允许跃迁,$\Delta S\neq 0$ 是禁阻跃迁。按电子跃迁规则,单重态↔单重态或三重态↔三重态之间的电子跃迁是允许的,单重态↔三重态(S↔T)之间的电子跃迁是禁阻的。

11.3.2.5　Franck-Condon 原理

分子中的电子跃迁时伴随有转动和振动能级的变化,这种变化构成了吸收光谱的振动精细结构。与电子跃迁不同,从分子中的一个电子态至另一个电子态时,对振动能级的变化没有选择,因而从基态 S_0 的 $\nu=0$ 振动能级至 S_1 态中任何一个振动能级的跃迁均为可能,但振动精细结构中各谱线的相对强度都可以由 Franck-Condon 原理来决定。

Franck-Condon 原理认为:相对于双原子分子的振动周期(约为 10^{-13}s)而言,电子跃迁所需的时间是极短的(约为 10^{-15}s)。因此,在电子跃迁的瞬间内,原子核间距没有变化。

图 11－7 给出了双原子分子的基态和第一激发态的势能曲线。按照 Franck-Condon 原理,分子被由基态激发至第一激发态时,必然沿着垂直于核间距坐标的线跃迁。图 11－7(a) 中,根据 Franck-Condon 原理,只有从基态的 $\nu=0$ 振动能级至激发态的 $\nu'=0$ 振动跃迁(0→0 跃迁)概率最大,振动谱线以 0→0 跃迁最强,如图 11－7(c)所示。在图 11－7(b)中,按 Franck-Condon 原理可以预言,不是0→0跃迁,而是 0→1 跃迁谱线的强度最大,如图 11－7(d)所示。

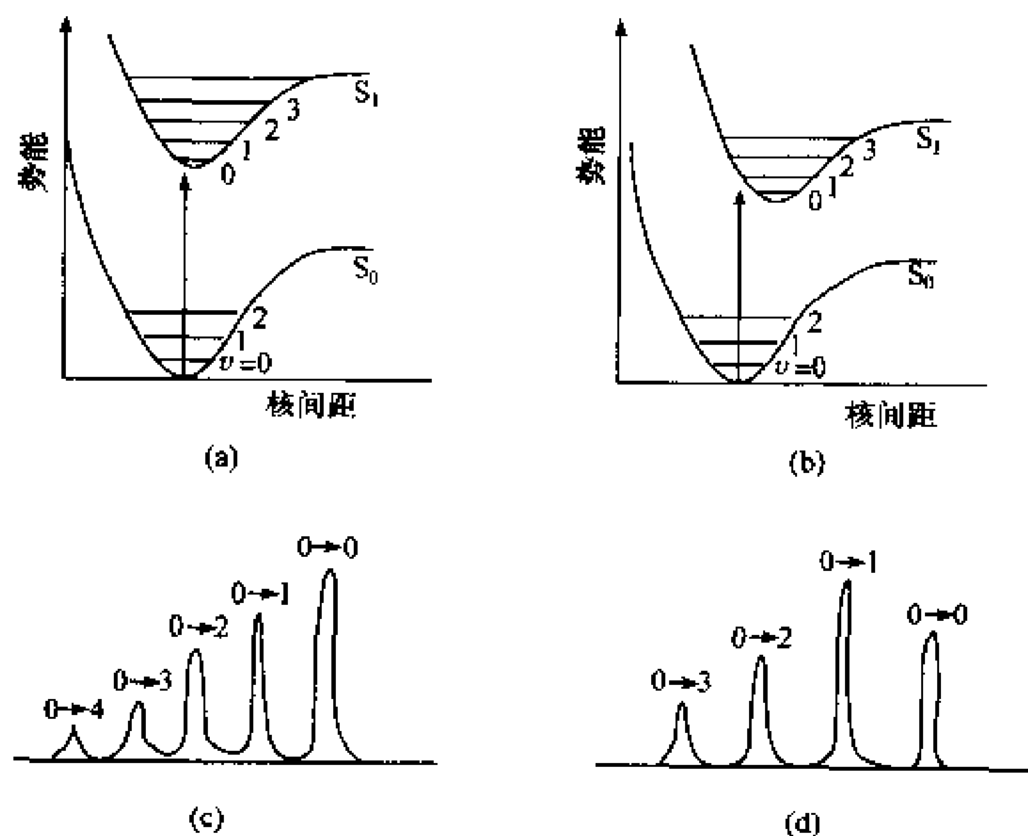


图 11－7　双原子分子电子跃迁势能曲线相应的振动精细谱带

11.3.3　光吸收的结果

分子 A 吸收光子后变为电子激发态的分子 A^*



$$A + h\nu \longrightarrow A^*$$

根据光能量的大小,可以从基态 S_0 跃迁到电子激发态 $S_1, S_2, \cdots, T_1, T_2, \cdots$。在大多数情况下,基态的所有电子是成对的,为单重态,根据电子跃迁规则,激发态分子 A^* 也是单重态。激发态的 A^* 具有高的能量,它是极不稳定的,它可以通过光物理过程或光化学过程使能量衰减。在所有的光物理过程或光化学过程中,凡含有激发态分子 A^* 的过程均称为初级过程,而初级过程的生成物可进一步反应,这些后续的反应称为次级过程,次级过程属于热反应过程。

11.3.3.1　光物理过程

光物理的能量衰减过程包括分子内的传能过程和分子间的传能过程,而分子内的传能又可分为辐射跃迁和无辐射跃迁。光物理过程如图 11－8 所示。

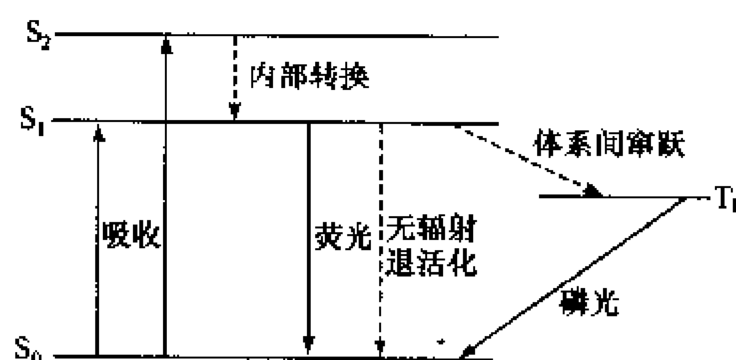


图 11－8　光物理过程

图中虚线箭头表示无辐射跃迁

S_0 是单重电子基态,S_1 和 S_2 是单重激发态,T_1 是最低三重态

1. 辐射跃迁

辐射跃迁是指激发态分子通过放射光子而退活化至基态的过程



$$A + h\nu \longrightarrow A^*(\text{活化})$$



$$A^* \longrightarrow A + h\nu'(\text{辐射跃迁})$$

由于高激发态的弛豫过程极快,来不及发射光子,因此,发射光子总是从第一激发态(S_1, T_1)的 $\nu'=0$ 的振动能级向基态 S_0 进行的,所发射出的辐射强度和时间长短可以用实验测量。

如果发射是从激发分子的第一单重态 S_1 态的 $v'=0$ 振动能级回到电子基态 S_0 的任一振动能级



$$S_1(v'=0) \longrightarrow S_0(v=n) + h\nu_F$$

这种辐射称为荧光(fluorescence),荧光是没有重度改变的辐射跃迁。

如果发射是从激发分子的第一三重态(T_1)的振动基态($\nu'=0$)回到电子基态(S_0)的任一振动能级



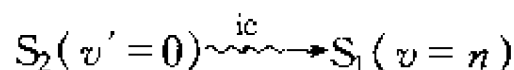
$$T_1(v'=0) \longrightarrow S_0(v=n)+h\nu_p$$

这种辐射称为磷光(phosphorescence),磷光有多重度改变,电子跃迁是禁阻的。因此,荧光波长比磷光短,而且谱带强度也强。

2．无辐射跃迁(radiationless transitions)

无辐射跃迁是指发生在激发态分子内部的不发射光子的能量衰变过程。这里也包括三种能量衰变过程:

(1) 内转变(internal convertion,IC)　内转变是重度不改变的电子态之间的无辐射跃迁。



$$S_2(v'=0)\xrightarrow{\text{ic}}S_1(v=n)$$

(2) 系间窜跃(intersystem crossing,简写 ISC) 这是不同重度的电子态间的无辐射跃迁。



$$S_2(v'=0)\xrightarrow{\text{ISC}}T_1(v=n)$$

(3) 振动弛豫(vibrational relaxation,简写 VR)在同一能级中处于激发态的高振动能级的活化分子将振动能转变为平动能(热能)或其他形式的能量,迅速回到振动基态称为振动弛豫。无辐射跃迁如图 11-9 所示。

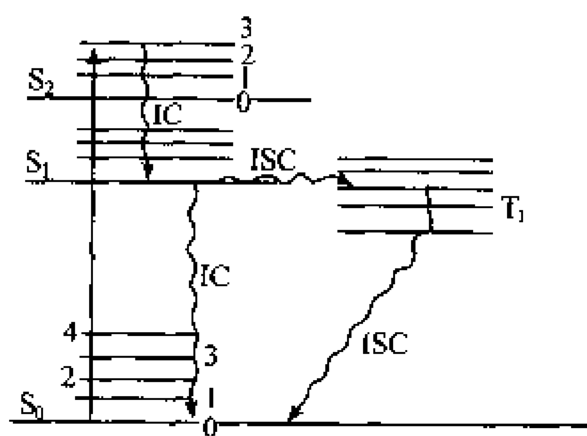
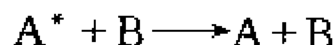


图 11-9　无辐射跃迁示意图

3．分子间传能

激发态分子 A^* 与其他分子或器壁的碰撞把能量传给其他分子,此过程



$$A^*+B\longrightarrow A+B$$

又称为无辐射退活化。此时,A、B 具有额外的平动能、转动能和振动能。这一分子间传能过程又称为猝灭(quenching),使 A^* 分子失活的物质 B 称为猝灭剂。以上讨论的光物理过程可用 Jablonski 图表示,示于图 11-10。在光物理过程中,均

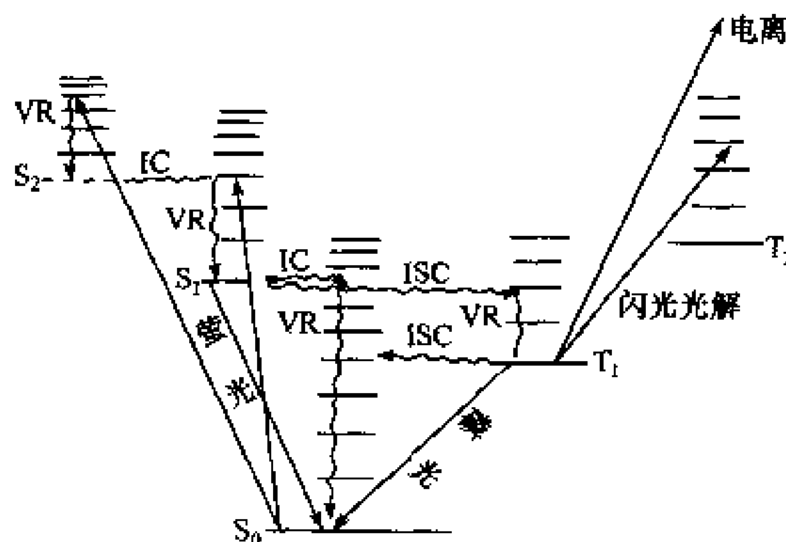


图 11-10　Jablonski 图

包含激发态分子的能量衰变,因此,均为初级过程。分子内传能是单分子过程,而分子间传能则是双分子过程。

11.3.3.2 光化学过程

激发态分子 A^* 可以通过下列化学过程使能量衰减


(1) 离解 $A^* \longrightarrow R + S$

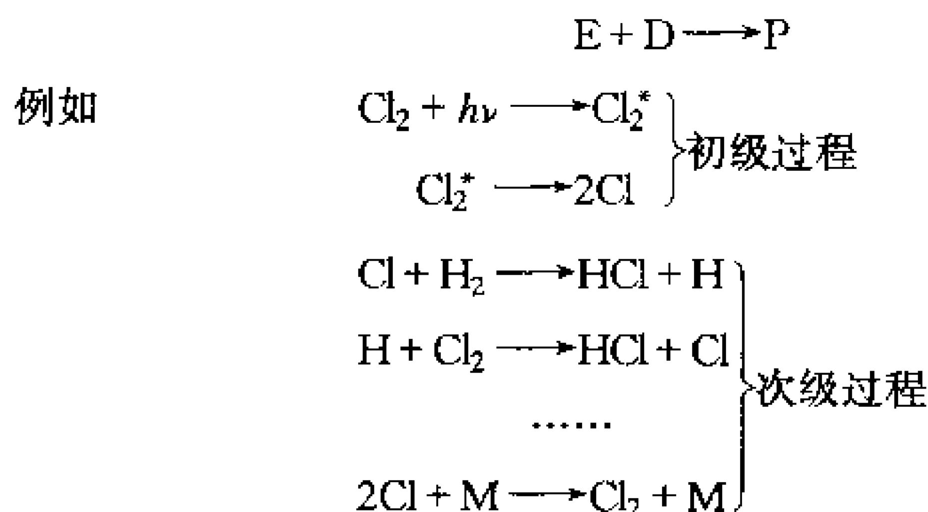

(2) 异构化 $A^* \longrightarrow A'$


(3) 双分子反应 $A^* + B \longrightarrow E + P$

以上三过程均含激发态分子 A^*,故均为初级过程。但初级过程的生成物可进一步反应,出现次级过程

$$E + D \longrightarrow P$$

例如



$$\left.\begin{array}{l} Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl_2^* \\ Cl_2^* \longrightarrow 2Cl \end{array}\right\} \text{初级过程}$$

$$\left.\begin{array}{l} Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \\ H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \\ \cdots\cdots \\ 2Cl + M \longrightarrow Cl_2 + M \end{array}\right\} \text{次级过程}$$

光化学初级过程包括光吸收过程和激发态分子能量衰变的光物理过程和光化学过程。因此,分子吸光后成为激发态分子,但能否发生光化学反应取决于激发态分子发生化学过程和发生能量衰减的物理过程的相对速率。

11.3.4 量子产率

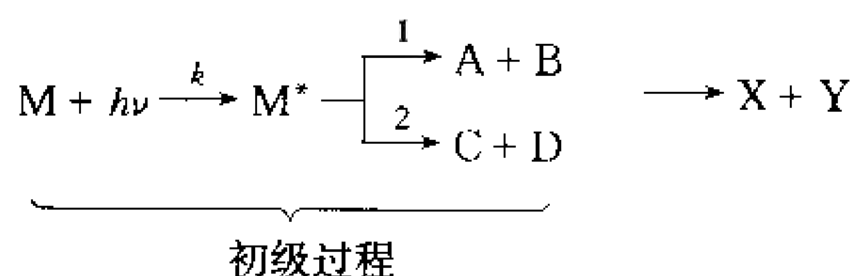
为了表达光化学反应的效率,引入量子产率的概念,这对于探讨光化学反应机理是非常有用的一个基本量。量子产率的大小及实验条件对它的影响,可以提供有关反应性质的重要信息。

11.3.4.1 初级过程的量子产率 ϕ

初级过程是由一系列光物理和光化学步骤共同组成,某一步骤的量子产率为 ϕ_i。根据光化当量定律,初级过程中光吸收后的激发态分子的一切能量衰变过程的量子效率应为 1。即有

$$\phi = \sum_i \phi_i = 1 \qquad (11-52)$$

式中的每一个 ϕ_i 必须指明是哪一个步骤的。例如下列反应



ϕ_i 的定义为

$$\phi_i = \frac{\text{指定过程指定物质的生成速率}}{\text{吸收光子的速率}} \tag{11-53}$$

按此定义，步骤 1 的产物 A 的量子产率为

$$\begin{aligned}\phi_{1,\mathrm{A}} &= \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]/\mathrm{d}t}{kI_\mathrm{a}} = \frac{r_\mathrm{A}}{I_\mathrm{a}} = \frac{\text{生成的 A 分子数}}{\text{M 所吸收的光子数}} \\ &= \frac{\text{一定时间内生成 A 的分子数}}{\text{同一时间内 M 所吸收的光子数}} \\ &= \frac{\text{一定时间内生成 A 的物质的量}}{\text{同一时间内 M 所吸收的爱因斯坦数}}\end{aligned} \tag{11-54}$$

式中 I_a 为单位体积单位时间内吸收光子的物质的量。根据光化当量定律，活化过程只与光强度有关，而与反应物种性质无关，故式中 k 为 1。

$$\text{爱因斯坦数} = \frac{\text{吸收的光能量}(I\times \mathrm{sec})}{\text{1 爱因斯坦能量}} \tag{11-55}$$

$$\phi_{2,\mathrm{C}} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]\mathrm{d}t}{I_\mathrm{a}} = \frac{\text{一定时间内生成的 C 的物质的量}}{\text{同一时间内 M 所吸收的爱因斯坦数}} \tag{11-56}$$

I_a 可以通过露光计等实验测得，如若能测得初级过程的产物的浓度，即可求得 ϕ_i。

11.3.4.2　总包反应的量子产率 Φ

初级过程的量子产率在理论上具有重要意义，但当初级过程的产物是不稳定的中间物、自由基或自由原子时，其浓度难以测定，因此更常用的是产物的总量子产率 Φ。这是因为稳定的最终产物的生成速率不管它们是由初级过程还是由次级过程生成，其浓度都可以测定。故对上述反应中最终产物 X 来说，其量子产率 Φ_X 为

$$\begin{aligned}\Phi_\mathrm{X} &= \frac{\mathrm{d}[\mathrm{X}]/\mathrm{d}t}{I_\mathrm{a}} = \frac{\text{生成的 X 的分子数}}{\text{M 吸收的光子数}} \\ &= \frac{\text{一定时间内生成的 X 的物质的量}}{\text{同一时间内 M 吸收的爱因斯坦数}}\end{aligned} \tag{11-57}$$

总包反应的量子产率 Φ_{yield} 为

$$\Phi_{yield} = \frac{r}{I_a} = \frac{d[X]/dt}{\nu_X I_a} \tag{11-58}$$

产物量子产率与总包反应量子产率之间关系为

$$\Phi_X = |\nu_X| \Phi_{yield} \tag{11-59}$$

11.3.4.3 总包反应的量子效率

总包反应中反应物 M 的量子效率 Φ_M 定义为

$$\Phi_M = \frac{-d[M]/dt}{I_a} = \frac{\text{一定时间内起反应的 M 分子的物质的量}}{\text{同一时间内 M 吸收的爱因斯坦数}} \tag{11-60}$$

总包反应的量子效率 Φ_{eff} 定义为

$$\Phi_{eff} = \frac{r}{I_a} = \frac{-d[M]/dt}{\nu_M I_a} \tag{11-61}$$

按此定义有

$$\Phi_{yield} = \Phi_{eff}$$

在我们讨论问题时应注明是量子效率还是量子产率,是产物的量子产率还是总包反应的量子产率。

11.3.4.4 总包反应量子产率与反应机理关系

由于初级过程产生的自由原子或自由基,在次级过程中可引起一系列化学反应(例如链反应)故 Φ_X、Φ_{yield}、Φ_M、Φ_{eff} 可小于 1,可大于 1 也可等于 1,从其数值可得到一些反应机理的信息。

(1) $\Phi \ll 1$ 时,它表示反应中退活化、荧光或其他光物理过程是重要的,这些步骤抑制了纯化学反应。

(2) $\Phi \gg 1$ 时,可能发生链反应,例 $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$,其总量子产率可达 $10^6 \sim 10^7$。

(3) 若产物的 Φ_X 是一个定值,且不随实验条件的改变而变化,这意味着该产物在初级过程中生成。还有其他一些经验规则可参考相关著作。

一般说来,同一光化学反应在液相中进行时的总量子产率比在气相中进行时要低,这是因为激发分子在液相中易与溶剂或其他分子碰撞而去活化。

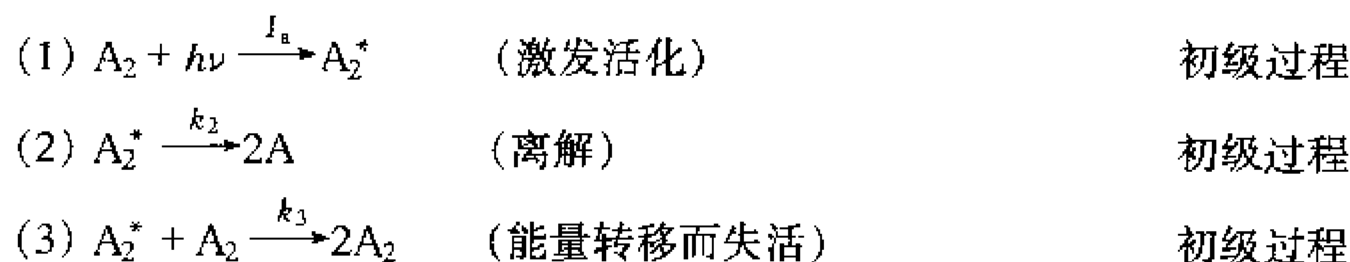
11.3.5 光化学反应动力学

11.3.5.1 光化学反应机理及速率方程

光化学反应的速率方程较热反应复杂一些,它的激发过程只与入射光的强度

有关，而与反应物浓度无关，所以光激发过程是零级反应。根据光化当量定律，则激发过程的速率就等于吸收光子的速率 I_a(即单位时间内单位体积中吸收光子的数目或爱因斯坦数)。若人射光强度 I_0 没有被全部吸收，有部分变成了透射(或反射)光，设吸收光占入射光的分数为 $\alpha(\alpha - I_a/I_0)$，则 $I_a = \alpha I_0$。对一光化学反应确定反应机理后，可利用热反应的处理方法推导出速率方程，对激发态分子可用稳态近似法。推得速率方程后即可求得某一过程的量子产率 ϕ 和总包反应的量子产率。

举简单反应 $A_2 \longrightarrow 2A$ 为例，设其机理为



(1) $A_2 + h\nu \xrightarrow{I_a} A_2^*$ (激发活化) 初级过程

(2) $A_2^* \xrightarrow{k_2} 2A$ (离解) 初级过程

(3) $A_2^* + A_2 \xrightarrow{k_3} 2A_2$ (能量转移而失活) 初级过程

产物 A 的生成速率 r_A 为

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = 2k_2[A_2^*] \tag{11-62}$$

对 A_2^* 作稳态近似

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = I_a - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][A_2] = 0$$

$$[A_2^*] = \frac{I_a}{k_2 + k_3[A_2]} \tag{11-63}$$

将式(11-63)代入式(11-62)得

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = \frac{2k_2 I_a}{k_2 + k_3[A_2]} \tag{11-64}$$

该反应的总量子产率 Φ_{yield} 为

$$\Phi_{yield} = \frac{r}{I_a} = \frac{\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt}}{I_a} = \frac{k_2}{k_2 + k_3[A_2]} \tag{11-65}$$

例 11-2 不包含次级过程的光化学反应

光异构化反应 $S_0 + h\nu \longrightarrow S_0' + 热$

光吸收后可能的光物理及光化学能量衰变过程为

过程	名称	速率
$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$	光吸收	$r_1 = I_a$
$S_1 \longrightarrow S_0 + 热$	内部转换(IC)	$r_{IC} = k_{IC}[S_1]$
$S_1 \longrightarrow T_1 + 热$	系间窜跃(ST)	$r_{ST} = k_{ST}[S_1]$

$T_1 \longrightarrow S_0 +$ 热　　　　系间窜跃(TS)　　　　$r_{TS} = k_{TS}[T_1]$

$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu_P$　　　　发射磷光(P)　　　　$r_P = k_P[T_1]$

$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu_F$　　　　发射萤光(F)　　　　$r_F = k_F[S_1]$

$S_1 \longrightarrow S_0' +$ 热　　　　光异构化(R)　　　　$r_R = k_R[S_1]$

总包反应速率方程

$$r = \frac{d[S_0']}{dt} = k_R[S_1] \tag{11-66}$$

对第一激发单重态 S_1 作稳态近似

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_a - k_{IC}[S_1] - k_{ST}[S_1] - k_F[S_1] - k_R[S_1] = 0$$

$$[S_1] = \frac{I_a}{k_{IC} + k_{ST} + k_F + k_R} = \frac{I_a}{k} \tag{11-67}$$

对第一激发态三重态作稳态近似

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{ST}[S_1] - k_{TS}[T_1] - k_P[T_1] = 0$$

$$[T_1] = \frac{k_{ST}[S_1]}{[k_{TS} + k_P]} \tag{11-68}$$

将式(11-67)代入式(11-66)得

$$r = \frac{d[S_0']}{dt} = \frac{k_R I_a}{k} \tag{11-69}$$

总包反应量子产率 $\Phi_{yield} = \frac{r}{I_a} = \frac{k_R}{k} < 1$。

各过程的量子产率分别如下

$$\phi_F = \frac{r_F}{I_a} = \frac{k_P[S_1]}{I_a} = \frac{k_F}{k} < 1$$

$$\phi_P = \frac{r_P}{I_a} = \frac{k_P[T_1]}{I_a} = \frac{k_P k_{ST}}{[k_{ST} + k_P]k} < 1$$

$$\phi_{IC} = \frac{r_{IC}}{I_a} = \frac{k_{IC}}{k} < 1$$

$$\phi_{ST} = \frac{r_{ST}}{I_a} = \frac{k_{ST}}{k} < 1$$

$$\phi_R = \frac{r_R}{I_a} = \frac{k_R}{k} < 1$$

$$\phi_{TS} = \frac{r_{TS}}{I_a} = \frac{k_{TS}k_{ST}}{(k_{TS}+k_P)k} < 1$$

应有 $\phi_F + \phi_P + \phi_{IC} + \phi_{ST} + \phi_R + \phi_{TS} = 1$。

若没有光物理失活过程,只有光化学异构化过程,则有

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_a - k_R[S_1] = 0$$

$$[S_1] = \frac{I_a}{k_R}$$

$$\phi_R = \frac{r_R}{I_a} = \frac{k_R[S_1]}{I_a} = 1$$

总包反应速率 $r = k_R[S_1] = I_a$。

量子产率可从实验求得,此外从荧光寿命及磷光寿命的实验测定可求得 k_F、k_P、k_{ST}、k_{TS}、k_{ic}、k_R。

例 11-3 有猝灭剂参加的反应,设总包反应为 $M \longrightarrow P$,有猝灭剂 Q 参加,设反应机理如下

光吸收 $M + h\nu \longrightarrow M^*$ $r_1 = I_a$

无辐射跃迁 $M^* \longrightarrow M +$ 热 $r_2 = (k_{ic} + k_{ST})[M^*] = k_d[M^*]$

分子间转能 $M^* + Q \longrightarrow M + Q$ $r_3 = k_Q[M^*][Q]$

光化学过程 $M^* \longrightarrow P$ $r_4 = k_R[M^*]$

对激发态分子 M^* 作稳态近似

$$\frac{d[M^*]}{dt} = I_a - k_d[M^*] - k_Q[M^*][Q] - k_R[M^*] = 0$$

$$[M^*] = \frac{I_a}{k_d + k_R + k_Q[Q]}$$

总包反应速率方程为

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_R[M^*] = \frac{k_R I_a}{k_d + k_R + k_Q[Q]} \tag{11-70}$$

总包反应的量子产率

$$\Phi_{yield} = \frac{r}{I_a} = \frac{k_R}{k_d + k_R + k_Q[Q]} < 1$$

无辐射过程的量子产率

$$\phi_d = \frac{r_2}{I_a} = \frac{k_d}{k_d + k_R + k_Q[Q]} < 1$$

分子间内转能量子产率

$$\phi_Q = \frac{r_3}{I_a} = \frac{k_Q[Q]}{k_d + k_R + k_Q[Q]} < 1$$

光化学过程量子产率

$$\phi_R = \frac{r_4}{I_a} = \frac{k_R}{k_d + k_R + k_Q[Q]} < 1$$

对此反应应有

$$\phi_d + \phi_Q + \phi_R = 1$$

例 11－4　蒽在苯溶液中的光二聚反应



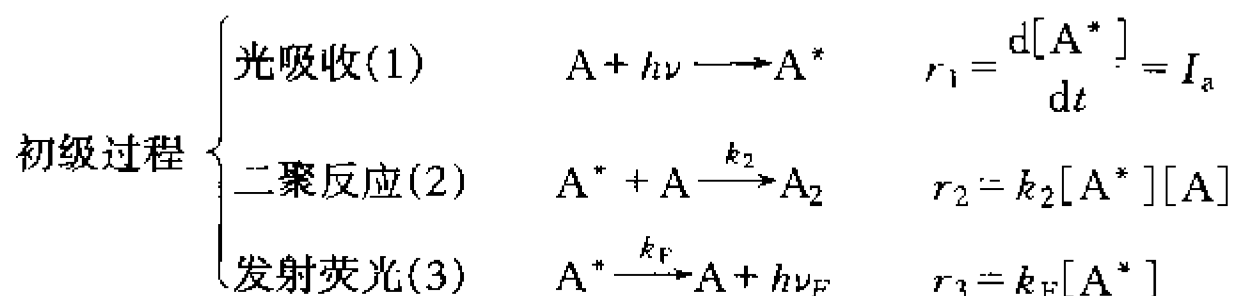
$$2C_{14}H_{10} \xrightarrow{h\nu} (C_{14}H_{10})_2$$

简写为



$$2A \xrightarrow{h\nu} A_2$$

设反应机理如下



初级过程

光吸收(1)　$A + h\nu \longrightarrow A^*$　　$r_1 = \frac{d[A^*]}{dt} = I_a$

二聚反应(2)　$A^* + A \xrightarrow{k_2} A_2$　　$r_2 = k_2[A^*][A]$

发射荧光(3)　$A^* \xrightarrow{k_F} A + h\nu_F$　　$r_3 = k_F[A^*]$



次级过程　单分子分解(4)　$A_2 \xrightarrow{k_4} 2A$　　$r_4 = k_4[A_2]$

总包反应速率　　$r = \frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A^*][A] - k_4[A_2]$

对 A^* 作稳态近似

$$\frac{d[A^*]}{dt} = I_a - k_2[A^*][A] - k_F[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{I_a}{k_2[A] + k_F} \tag{11-71}$$

$$r = \frac{d[A_2]}{dt} = \frac{k_2[A]I_a}{k_2[A] + k_F} \quad k_4[A_2] \tag{11-72}$$

二聚过程(2)的量子产率

$$\phi_2 = \frac{r_2}{I_a} = \frac{k_2[A]}{k_2[A] + k_F} < 1$$

荧光过程(3)的量子产率

$$\phi_F = \frac{r_3}{I_a} = \frac{k_F}{k_2[A] + k_F} < 1$$

对于初级过程有

$$\phi_2 + \phi_F = 1$$

产物 A_2 的总量子产率

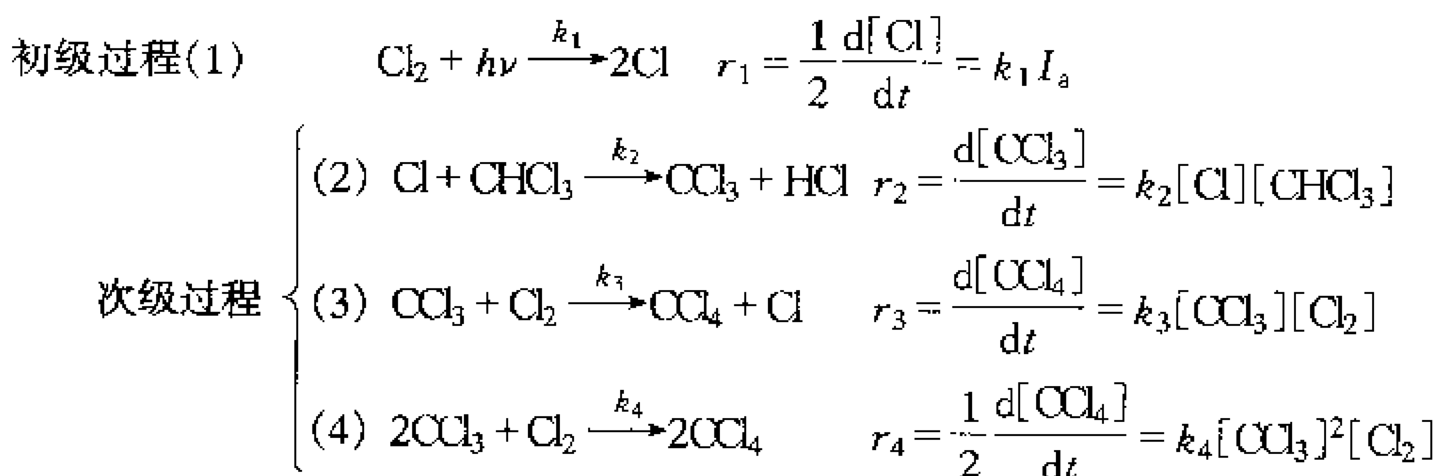
$$\Phi_{A_2}=\frac{d[A_2]/dt}{I_a}=\frac{k_2[A]}{k_2[A]+k_F}-\frac{k_4[A_2]}{I_a}=\frac{k_2}{k_2+\frac{k_F}{[A]}}-\frac{k_4[A_2]}{I_a}$$

从此式可看出,随[A]的增加 Φ_{A_2} 应增大,这与实验结果是一致的。一般情况下,此反应的 Φ_{A_2} 为 0.2 左右,当 $k_F=0, k_4=0$ 时, $\Phi_{A_2}=1$。

例 11-5　光引发反应——氯仿气相光化学氯化反应。

总包反应　　$Cl_2+CHCl_3+h\nu\longrightarrow CCl_4+HCl$

设反应机理如下



初级过程(1)　$Cl_2+h\nu\xrightarrow{k_1}2Cl\quad r_1=\frac{1}{2}\frac{d[Cl]}{dt}=k_1I_a$

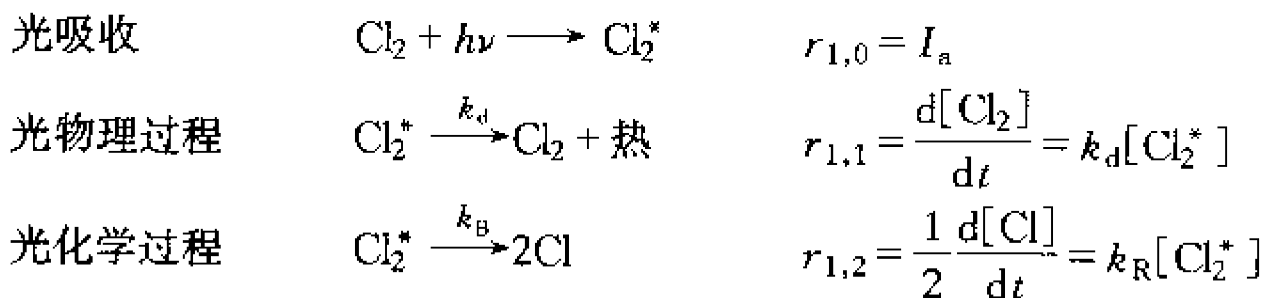
次级过程

(2)　$Cl+CHCl_3\xrightarrow{k_2}CCl_3+HCl\quad r_2=\frac{d[CCl_3]}{dt}=k_2[Cl][CHCl_3]$

(3)　$CCl_3+Cl_2\xrightarrow{k_3}CCl_4+Cl\quad r_3=\frac{d[CCl_4]}{dt}=k_3[CCl_3][Cl_2]$

(4)　$2CCl_3+Cl_2\xrightarrow{k_4}2CCl_4\quad r_4=\frac{1}{2}\frac{d[CCl_4]}{dt}=k_4[CCl_3]^2[Cl_2]$

对初级过程(1) $Cl_2+h\nu\xrightarrow{k_1}2Cl$,它可能包含下列过程:



光吸收　$Cl_2+h\nu\longrightarrow Cl_2^*\quad r_{1,0}=I_a$

光物理过程　$Cl_2^*\xrightarrow{k_d}Cl_2+热\quad r_{1,1}=\frac{d[Cl_2]}{dt}=k_d[Cl_2^*]$

光化学过程　$Cl_2^*\xrightarrow{k_B}2Cl\quad r_{1,2}=\frac{1}{2}\frac{d[Cl]}{dt}=k_R[Cl_2^*]$

对$[Cl_2^*]$作稳态近似

$$\frac{d[Cl_2^*]}{dt}=I_a-k_d[Cl_2^*]-k_R[Cl_2^*]=0$$

$$[Cl_2^*]=\frac{I_a}{k_d+k_R}$$

则

$$r_{1,2}=\frac{1}{2}\frac{d[Cl]}{dt}=\frac{k_RI_a}{k_d+k_R}$$

对整个初级过程

$$r_1=\frac{1}{2}\frac{d[Cl]}{dt}=\frac{k_R}{k_d+k_R}I_a=k_1I_a\qquad(11-73)$$

从式中可看出 $k_1<1$,当只有光化学过程 $Cl_2^*\xrightarrow{k_B}2Cl$,而没有光物理过程($k_d=0$)

时,$k_1=1$,$r_1=I_a$。

总包反应 CCl_4 的生成速率为

$$r_{CCl_4}=\frac{d[CCl_4]}{dt}=k_3[CCl_3][Cl_2]+2k_4[CCl_3]^2[Cl_2]$$

为了求得自由基浓度$[CCl_3]$,对自由基 CCl_3、Cl 作稳态近似

$$\frac{d[CCl_3]}{dt}=k_2[Cl][CHCl_3]-k_3[CCl_3][Cl_2]-2k_4[CCl_3]^2[Cl_2]=0$$

$$\frac{d[Cl]}{dt}=2k_1I_a+k_3[CCl_3][Cl_2]-k_2[Cl][CHCl_3]=0$$

解方程,得

$$[CCl_3]=\left(\frac{k_1I_a}{k_4[Cl_2]}\right)^{\frac{1}{2}}$$

则有

$$\begin{aligned}r_{CCl_4}&=\frac{d[CCl_4]}{dt}=k_3\left(\frac{k_1I_a}{k_4[Cl_2]}\right)^{\frac{1}{2}}[Cl_2]+2k_4\left(\frac{k_1I_a}{k_4[Cl_2]}\right)[Cl_2]\\&=k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}I_a^{\frac{1}{2}}[Cl_2]^{\frac{1}{2}}+2k_1I_a\\&=kI_a^{\frac{1}{2}}[Cl_2]^{\frac{1}{2}}+2k_1I_a\end{aligned}\tag{11-74}$$

当 Cl_2 压力不是很低时,$2k_1I_a$ 项可忽略不计,则

$$r_{CCl_4}=kI_a^{\frac{1}{2}}[Cl_2]^{\frac{1}{2}}\tag{11-75}$$

此结果与实验速率方程相符。产物 CCl_4 的总量子产率为

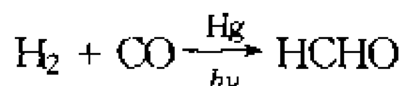
$$\Phi_{CCl_4}=\frac{d[CCl_4]/dt}{I_a}=k[Cl_2]^{\frac{1}{2}}I_a^{-\frac{1}{2}}+2k_1$$

11.3.5.2 光敏反应

当一个反应混合物放在光照下,若反应物对光不敏感,不吸收,则不发生反应。但可以引入能吸收光的分子或原子,使它变为激发态,然后再将能量传给反应物,使反应物活化,这种过程称为光敏(photosensization),或称感光反应,这种能吸收光的物质称为光敏剂(photosensitizer)。例如叶绿素就是光合作用中的光敏剂。又如,Hg 蒸气光的波长为 253.7nm,若用汞灯照射 H_2 并不发生反应,但如果在 H_2 气中加入少量汞蒸气,再用汞灯照射,则 H_2 分子立即离解为 H 原子,这里 Hg 蒸气就是光敏剂。原因是 Hg 原子很容易吸收波长为 253.7nm 的光,而 H_2 不能吸收,

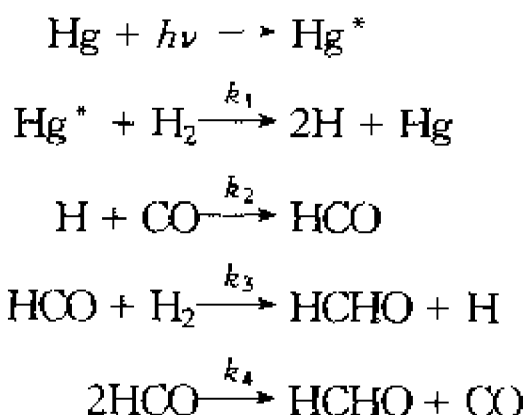
Hg 原子吸收光激发后，将能量传给 H_2 分子而使它离解。

例 11 - 6　光敏气相反应



$$H_2 + CO \xrightarrow[h\nu]{Hg} HCHO$$

反应机理如下



$$Hg + h\nu \longrightarrow Hg^*$$

$$Hg^* + H_2 \xrightarrow{k_1} 2H + Hg$$

$$H + CO \xrightarrow{k_2} HCO$$

$$HCO + H_2 \xrightarrow{k_3} HCHO + H$$

$$2HCO \xrightarrow{k_4} HCHO + CO$$

对 Hg^*、H、HCO 作稳态近似处理

$$\frac{d[Hg^*]}{dt} = I_a - k_1[Hg^*][H_2] = 0$$

$$[Hg^*] = I_a/k_1[H_2]$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 2k_1[Hg^*][H_2] - k_2[H][CO] + k_3[HCO][H_2] = 0$$

$$\frac{d[HCO]}{dt} = k_2[H][CO] - k_3[HCO][H_2] - 2k_4[HCO]^2 = 0$$

上两式相加得

$$k_1[Hg^*][H_2] = k_4[HCO]^2$$

$$[HCO] = (I_a/k_4)^{\frac{1}{2}}$$

总包反应速率

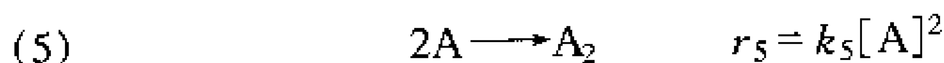
$$r = \frac{d[HCHO]}{dt} = k_3[HCO][H_2] + k_4[HCO]^2 = k_3(I_a/k_4)^{\frac{1}{2}}[H_2] + I_a \tag{11-76}$$

已研究过许多汞光敏化反应，如 H_2、NH_3、H_2O、PH_3、AsH_3、醇、醚、酸和胺的分解，乙烯、丙烯和丁烯的氢化，氢和氧化合成水，氧变为臭氧，氢和氮化合成氨等。氙气也是氢分解的光敏剂。镉蒸气是乙烯聚合，乙烷和丙烷分解的光敏剂。卤素也常作为光敏剂，例如氯、溴、碘是臭氧分解的光敏剂。

11.3.5.3　光稳态

假设有一个处于平衡的热反应体系受固定光强度的一束单色光的作用后，反应物之一吸收该波长的光子，正反应的速率将增加，体系的平衡即被破坏。当正反

应速率又等于逆反应速率时,体系重新恢复"平衡",此时"平衡"组成不同于原始平衡组成。新的"平衡"态是光稳态,因为停止光的作用后,体系的性质将起变化,所以它不是真正的热力学平衡态。大气层中的臭氧层是光稳态。在蒽的二聚反应 $2A \rightleftharpoons A_2$ 的例子中,如果没有光的作用,则正反应速率可以忽略不计。假定在没有光的作用下,此正反应速率常数是 k_5,则



(5) $\quad 2A \longrightarrow A_2 \qquad r_5 = k_5[A]^2$

在光的作用下,诸反应(例 11-6 各反应及上述反应)一起发生,总反应速率 r 为

$$r = k_2[A^*][A] - k_4[A_2] + k_5[A]^2$$

因为反应(5)不包含 A*,所以式(11-71)仍成立。因此

$$r = \frac{k_2[A]I_a}{k_2[A] + k_3} k_4[A_2] + k_5[A]^2 \tag{11-77}$$

在光稳态时,$r=0$,由式(11-77)得

$$[A_2] = \frac{k_2[A]I_a}{k_4k_2[A] + k_3k_4} + \frac{k_5[A]^2}{k_4} \tag{11-78}$$

在没有光的作用下,$I_a=0$,式(11-78)变为

$$[A_2]_{eq} = \frac{k_5[A]_{eq}^2}{k_4} \tag{11-79}$$

或者,$[A_2]_{eq}/[A]_{eq}^2 = k_5/k_4 = K_c$,这里 K_c 是热反应平衡常数。在 $r=0$ 时,A_2 的浓度在有光作用和没有光作用的两种情况中是不相同的,而且在有光作用的情况中,A_2 的浓度还随光强度而变。由此可知,热反应平衡常数与光化学"平衡"常数是不相等的。例如,热反应平衡计算表明,在 101 325Pa 下欲得到 30% SO_3 的分解,必须把温度升至 630℃。但是,在光化学分解中,45℃时就可以分解 35% SO_3。此外,温度对热反应平衡常数的影响很大;但在固定光强度下,温度几乎对光化学"平衡"常数不起影响。

11.3.5.4 温度对光化学反应的影响

温度对光化学反应的影响完全不同于对热反应的影响。对热反应来说,温度每增加 10℃,反应速率大约增加 2~4 倍;而对光化学反应来说,增加相同的温度,对反应速率产生很小的影响。但是也有一些光化学反应,例如草酸钾和碘的反应,其温度系数也很大,接近于普通热反应。另外,某些光化学反应,例如苯的氯化反应,其温度系数是负值。

为了解释观察到的光化学反应的不寻常温度系数,必须分别考虑温度对初级和次级反应的影响。初级光吸收过程基本上是与温度无关的,但次级反应的温度系数近于热反应的温度系数。然而大多数次级反应是原子或自由基之间,

或它们与分子之间的碰撞,对这些反应来说,活化能一般都很小,或甚至为零。因为反应速率的温度系数决定于活化能的大小,所以可以这样认为,次级反应的温度系数一般也是不大的。

当在光化学反应中观察到很大的反应速率温度系数时,这通常表明其中的中间步骤具有较大的活化能。另一种可能性是反应机理中的某一步是一平衡步骤,其平衡常数与温度的关系中包含一个相当大的正值反应热。假定总反应速率常数 k 是速率常数 k_1 和平衡常数 K 的乘积,即

$$k = k_1 K$$

则取对数,并对温度微分得

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} + \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{E_a + \Delta H}{RT^2}$$

式中 E_a 是含 k_1 的步骤的活化能,ΔH 是平衡常数为 K 的反应热。即使 E_a 很小,大的正值 ΔH 也能使反应温度系数很大。相反地,如果 ΔH 为负值,且其绝对值大于 E_a,则反应温度系数 $\mathrm{d}\ln k/\mathrm{d}T$ 为负值,这就是增加温度反应速率反而降低的原因。

11.3.6 激光化学

激光的英文名称 laser 是由受激辐射而强化的光(light amplification by stimulated emission of radiation)一词的简写。我们已经知道,原子或分子被激发到高能级,高能级的平均寿命约 10^{-8}s,所以它能自发地跃迁到低能级而辐射出一个光子(荧光或磷光),这叫做自发辐射。处于高能级的粒子,在未自发辐射以前若被适当频率的光照射,则有可能提前由高能级跃迁到低能级而辐射出光子,这叫做受激辐射。受激辐射所产生的光子与原始光子的频率、方向、位相以及偏振方向等方面均完全相同。受激辐射的光子在谐振腔中反复反射、强化,使工作物质产生新的光子,引起更多的受激辐射,产生更多的光子。所以在刹那间,在频率、方向、位相完全相同的光子增加到极高的强度,从反射镜输出极强的光而称为激光。化学上常用 CO_2 激光器。

激光的优点是具有高强度、高单色性和方向性,所以用激光分离同位素的研究发展十分迅速。1970 年 Meyer 等用激光化学的方法成功地分离了氢同位素后,许多国家竞相研究,短短几年间,已在实验室分离了十几种同位素。我国在这方面也取得了可喜的成绩。此外,激光在光有机合成,生物化学切断大分子的化学键,分子反应动力学等方面得到了广泛的应用。

11.4 化学振荡反应

化学振荡反应是一种周期现象,即是化学体系中某些状态量(如物质浓度等)

周期变化的现象。早在17世纪振荡现象就被发现了,波义耳(Robert Boyle)就观察到磷放置在一瓶口松松塞住的烧瓶中时,会发生周期性的闪亮现象。这是由于磷与氧的反应是一支链反应,自由基累积到一定程度就发生自燃,瓶中氧气迅速耗尽,反应停止,随后氧气由瓶塞缝隙扩散进入,一定时间后又发生自燃。1873年李普曼(G. Lippmann)报道了汞心实验:把汞放在玻璃杯的中央,再把硫酸和重铬酸钾溶液注入杯中,然后将一颗铁钉放在紧靠汞附近的溶液中,汞一开始振荡就像心脏的跳动,这是一种周期现象。直到1921年,勃雷(W.C.Bray)在一次偶然的机会发现H_2O_2与KIO_3在硫酸稀溶液中反应时,释放出O_2的速率及I_2的浓度会随时间周期性地变化。虽然在化学中早有这些周期现象被发现,但由于受经典热力学的限制,在20世纪50年代以前,并未引起化学家们的足够重视。因为化学热力学的传统观点是化学反应应该单向地不可逆地趋于平衡态。所以化学家们认为,在均相封闭体系中,任何浓度振荡是不可能的。因此,当时勃雷反应被认为是由于尘埃或杂质引起的假象未曾受到重视。人们每天都能见到生物体在各级水平(分子、细胞、组织、个体、群体……)上所显现的有序现象,生物有序不仅表现在空间特征上,还表现在时间特征上。这类生物体是趋于更加有序、更加有组织,而不像经典热力学所预言的那样总是趋于平衡和趋于无序。这种与经典热力学观点完全背道而驰的事实,被那种认为生命科学与生命科学可能受不同规律支配的猜想所回避,直到20世纪非生命体系中越来越多的自发形成宏观结构的现象被发现,才使科学家不得不面对这一挑战。众多宏观有序现象中最引起科学家兴趣的是在1959年,前苏联化学家贝洛索夫(B. P. Belousov)报道了均相振荡反应的又一实例,即在铈离子催化下,溴酸钾氧化柠檬酸。该反应比勃雷反应有明显的优点:它在室温下就能进行,而且当铈从黄色的高氧化态(Ⅳ)到无色的低氧化态(Ⅲ)来回变化时振荡过程很明显。后来,前苏联生物化学家恰鲍廷斯基(A. M. Zhabotinskii)对该反应进行了进一步的研究,得到了铈催化剂可用锰或邻菲咯啉离子代替,柠檬酸可用其他具有亚甲基或者氧化时易形成这种基团的有机物(如丙二酸)代替。该反应被称为贝洛索夫-恰鲍廷斯基反应,简称B Z反应。B-Z反应的总体化学式是



$$3H^+ + 3BrO_3^- + 5CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{Ce^{3+}} 3BrCH(COOH)_2 + 2HCOOH + 4CO_2 + 5H_2O$$

图11-11是此反应在一充分搅拌的间歇釜式反应器中进行时,实验观察到的$\lg(c_{Br^-})$和$\lg(c_{Ce}^{4+}/c_{Ce}^{3+})$随时间的振荡曲线。其中$Ce^{3+}$是催化剂,离子$Br^-$和$Ce^{4+}$是反应中间物。当在反应体系中加入氧化还原指示剂邻菲咯啉时,这种振荡能够显示红色(Ce^{3+})和蓝色(Ce^{4+})的周期性变化。如果该反应只是在试管中进行,那么颜色的变化在持续一段时间(大约几分钟)后就会停止。如果将反应安排在特制的反应器中进行,不断注入反应物、移出产物,可使颜色的变化维持下去形成"化学钟"。

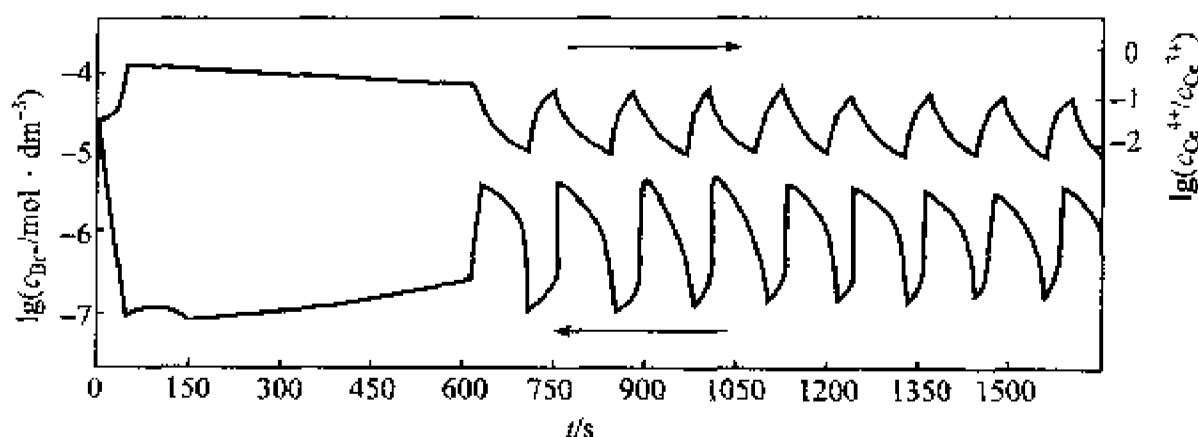


图 11－11　B-Z 反应中 $c_{Ce^{4+}}/c_{Ce^{3+}}$ 和 c_{Br^-} 随时间的振荡

初始浓度($c_{CH_2(COOH)_2}=0.032\ mol\cdot dm^{-3}$, $c_{KBrO_3}=0.063\ mol\cdot dm^{-3}$, $c_{KBr}=1.5\times10^{-5} mol\cdot dm^{-3}$,

$c_{Ce^{3+}}=1\times10^{-3} mol\cdot dm^{-3}$, $c_{H_2SO_4}=0.8 mol\cdot dm^{-3}$

20 世纪 60 年代末，普利高津(I. Prigoging)耗散结构理论的建立为振荡反应提供了理论基础，从此，振荡反应赢得了重视，它的研究得到了迅速发展。在过去的二三十年里，人们对化学振荡反应进行了大量研究，其中反应机理的探讨和化学振荡器的系统设计是两个主要领域。

11.4.1　化学振荡的基本条件

化学振荡有三个基本条件：

(1) 远离平衡。化学振荡和某些机械振荡不同，后者例如钟摆的摆动，是在平衡位置附近围绕着平衡点的周期性运动。化学反应在平衡态时，正、逆反应的速率必须相等，而且不可能越过平衡态。化学振荡反应是体系远离平衡态下出现的自组织现象，普利高津已经证明：体系远离平衡态对出现自组织现象是必不可少的，很大的不可逆程度时化学振荡才能发生。连续流动搅拌反应器可以方便地提供体系远离平衡态这一条件。

(2) 存在反馈。体系中必须含有反馈步骤，产物能加速反应，即自催化反应。

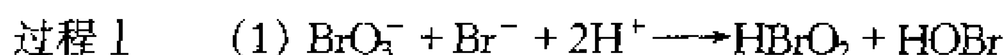
(3) 存在双稳定性。在同样条件下存在两个可能的稳定状态。

以上三个条件特别是后面两个和非线性紧密相关。M. Orban 等人基于上述理论，根据从双稳定性到化学振荡的分析，成功地设计出了溴酸性振荡器，亚氯酸盐振荡器等。

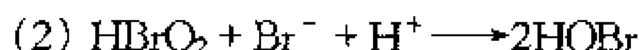
11.4.2　B-Z 振荡反应

自从 B-Z 振荡反应发现以来，人们对它进行了广泛的研究。B-Z 振荡反应的实验监测一般用铂电极监测体系的电势变化，用光度法监测体系的光吸收变化，用溴离子电极监测体系的溴离子变化以及用量热技术测量该振荡反应的热效应等。

基于实验事实,在1972年,费尔特(R.J.Field)、寇罗斯(E.Körös)和诺依斯(R.M.Noyes)通过分析得到著名的FKN机理。该机理认为反应由三个过程组成



过程Ⅰ　(1) $BrO_3^- + Br^- + 2H^+ \longrightarrow HBrO_2 + HOBr$



(2) $HBrO_2 + Br^- + H^+ \longrightarrow 2HOBr$

特点是大量消耗Br^-,产生能进一步反应的HOBr、$HBrO_2$为中间体。



过程Ⅱ　(3) $BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ \rightleftharpoons 2BrO_2^{\cdot} + H_2O$



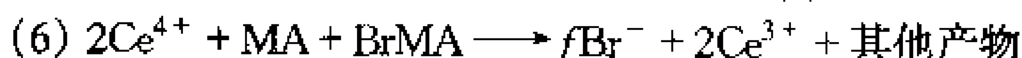
(4) $2BrO_2^{\cdot} + 2Ce^{3+} + 2H^+ \longrightarrow 2HB_rO_2 + 2Ce^{4+}$

这是一个自催化过程,在Br^-消耗到一定程度后,$HBrO_2$才转到按以上两式进行反应,并使反应不断加速,与此同时,催化剂Ce^{3+}氧化为Ce^{4+}。$HBrO_2$的累积还受到下面歧化反应的制约



(5) $2HBrO_2 \longrightarrow BrO_3^- + HOBr + H^+$

过程Ⅲ　有机物MA如丙二酸被HOBr溴化为BrMA,MA和BrMA又和Ce^{4+}反应产生Br^-和其他产物,Ce^{4+}则还原为Ce^{3+}。反应为



(6) $2Ce^{4+} + MA + BrMA \longrightarrow fBr^- + 2Ce^{3+} +$ 其他产物

式中f为系数,随不同条件而异。过程Ⅲ对化学振荡非常重要,如果只有过程Ⅰ和Ⅱ,那就是一般的自催化反应或时钟反应,进行一次就完成。正是由于过程Ⅲ,以有机物MA的消耗为代价,重新得到Br^-和Ce^{3+},反应得以重新启动,形成周期性的振荡。

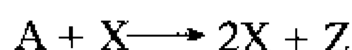
根据上述机理,费尔特和诺依斯提出俄勒冈模型(在美国Oregon州提出)。模型如下



$$A + Y \longrightarrow X + P$$



$$X + Y \longrightarrow 2P$$



$$A + X \longrightarrow 2X + Z$$



$$2X \longrightarrow A + P$$



$$Z \longrightarrow fY$$

式中X、Y和Z分别代表$HBrO_2$、Br^-和Ce^{4+}。A代表$KBrO_3$为常量,P代表HOBr是惰性产物。该模型是仅含有单分子和双分子反应的三变量模型。该模型的计算机模拟与实验结果基本一致。

11.4.3　复杂振荡、多重定态及混沌现象

像化学振荡现象一样,体系在远离平衡态下会出现许多其他复杂的现象。如:多重定态复杂振荡和混沌等。对这些现象的研究有助于了解化学振荡体系的本质。

11.4.3.1　*多重定态和振荡*

所谓定态,是指在一组约束条件下其所有的状态变量不随时间变化的状态。

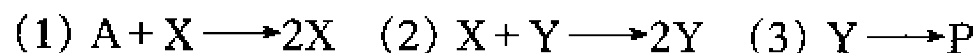
平衡态是定态的一种特殊情况。多重定态则是指在一组约束条件下，体系的定态多于一个。目前通过实验，特别是利用连续流动搅拌反应器技术，发现了许多多重定态体系。如：AsO_3^{3-}-O_3^- 体系，$HClO_2$-I^- 体系，BrO_3^--I^- 体系，$KMnO_4$-$H_2C_2O_4$ 体系以及 $HClO_2$-$S_2O_3^{2-}$ 体系等都是双重定态体系。而 ClO_2^--I^--IO_3^--AsO_3^{3-} 体系是三重定态体系。ClO_2^--I^- 体系是由一个定态和一个振荡态构成的双重定态体系。根据 J. Boissonade 等人的工作可知：由两个定态组成的双重定态体系可产生振荡，而由一个定态和一个振荡态组成的双重定态体系可产生复杂振荡。

11.4.3.2 混沌现象

简单地讲混沌现象就是指非周期振荡现象。它最突出的特点就是体系的变量随时间的变化不具有任何的周期或准周期性。数学分析表明，B-Z 体系通过双周期序列、间歇等可以由简单的周期振荡过渡到混沌状态。实验表明：$HClO_2$-$S_2O_3^{2-}$ 体系除有复杂振荡外，还存在着混沌性振荡。

11.4.4 不可逆过程热力学的应用

化学振荡的意义在于它是一种从无序到有序的现象，周期性就是有序的一种表现。在应用经典热力学原理时，总是说过程的方向是从有序到无序，孤立体系的熵只能单方向地增大。然而在自然界，特别是生命体系中，存在许多从无序向有序的变化，生物进化就是一个突出的例子。化学振荡则说明，在无生命的体系中。也能出现从无序到有序的变化。按照不可逆过程热力学的观点，熵随时间的变化由熵流和熵产生两部分组成，对于不可逆过程熵产生只能大于零。对于封闭体系的振荡反应，就振荡而言是有序的，但它以消耗有机物（如丙二酸等）作为代价，总体熵仍增大，并且振荡最终必然衰减而消失。对于敞开体系，要实现持续的有序振荡，必须有足够大的负熵流，这可以是环境对体系作功，也可以是不断地补充消耗掉的物质。普里高津将这种为了形成有序而必须流出足够的熵的结构称为耗散结构，又称为自组织现象。普里高津采用下列机理来表示振荡反应

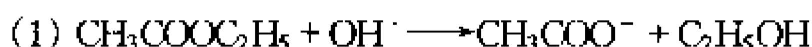


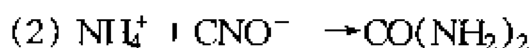
$$(1)\ A+X \longrightarrow 2X \quad (2)\ X+Y \longrightarrow 2Y \quad (3)\ Y \longrightarrow P$$

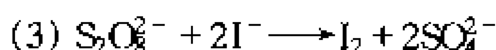
其中(1)与(2)都是具有反馈作用的自催化反应。普里高津发展的耗散结构和非线性不可逆过程热力学理论，是研究有序及混沌现象的有力武器。现在我们知道，由于速率方程的非线性，特别是反馈和双稳定性，再加远离平衡，我们能从稳定态的反应领域，进入非稳定的反应领域，进入振荡的领域，并且进一步进入混沌的领域。我们更接近了自然界的本来面貌，它是无序和有序、简单和复杂、确定性和随机性交织在一起的丰富多彩的世界。

习　题

11－1　下述反应,若增加溶液中的离子强度,是否会影响其反应速率常数?并指出速率常数是增大、减小、还是不变。


(1) $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$


(2) $NH_4^+ + CNO^- \longrightarrow CO(NH_2)_2$


(3) $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$


(4) $2[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 2[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + HgBr_2$

〔答案:(1) 不变,(2) 减小,(3) 增大,(4) 增大〕

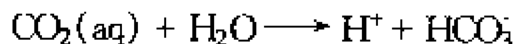
11－2　298K 时,反应$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Br^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} [Co(NH_3)_5 \cdot Br]^{2+} + H_2O$ 的平衡常数 $K = 0.37$, $k_{-2} = 6.3\times10^{-6}s^{-1}$。请计算:(1) 在低离子强度介质中正向反应速率常数 k_2;(2) 在 $0.1mol\cdot dm^{-3}$ $NaClO_4$溶液中,正向反应速率常数 k'_2。

〔答案: $k_2 = 2.3\times10^{-6}s^{-1}$, $k'_2 = 2.5\times10^{-7}s^{-1}$〕

11－3　以 $PdCl_2$ 为催化剂,将乙烯氧化制乙醛的反应机理如 11.2.6 节所示,试由此机理推导出速率方程为

$$r = k_{obs}\frac{[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[H_3O^+][Cl^-]^2}$$

11－4　用停流法研究酶催化反应


$$CO_2(aq) + H_2O \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

反应介质的 pH=7.1,温度为 0.5℃。酶的起始浓度$[E]_0 = 2.8\times10^{-9}mol\cdot dm^{-3}$,起始反应速率 r_0 与$[CO_3]_0$ 的函数关系如下:

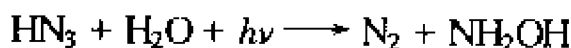
$[CO_2]_0/mmol\cdot dm^{-3}$	$r_0/mmol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$
1.25	0.028
2.50	0.048
5.00	0.080
20.0	0.155

试用 Lineweaver-Burk 公式作图求出 k_2 和 K_M。

〔答案: $k_2 = 7.94\times10^4s^{-1}$, $K_M = 8.75\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$〕

11－5　试计算 1mol 波长为 85nm 的光所具有的能量。　　〔答案:1.41×10^6J〕

11－6　在波长为 214nm 的光照射下,发生下列反应

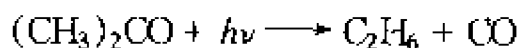

$$HN_3 + H_2O + h\nu \longrightarrow N_2 + NH_2OH$$

当吸收光的强度 $I_a = 1.00\times10^{-7}Einstein\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$,照射 39.38min 后,测得$[N_2] = [NH_2OH] = 24.1\times10^{-5}mol\cdot dm^{-3}$。试求量子效率 Φ。　　〔答案:1.02〕

11－7　在 $H_2(g) + Cl_2(g)$的光化反应中,用 480nm 的光照射,量子效率约为 1×10^6,试估算

每吸收 4.184J 辐射能将产生多少 HCl(g)?　〔答案:33.6mol〕

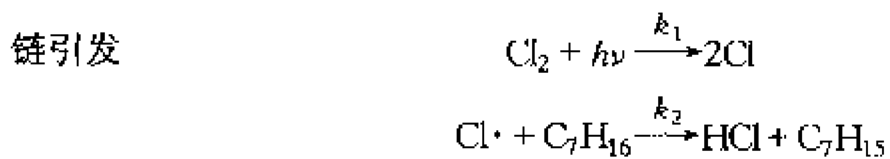
11－8　气态丙酮的样品被一波长为 313nm 的单色光照射,这个波长的光可使丙酮按下式分解



$$(CH_3)_2CO + h\nu \longrightarrow C_2H_6 + CO$$

实验时反应池体积为 59cm³,丙酮蒸气吸收入射光的 91.5%,实验测得入射光能 $E = 4.81 \times 10^{-3} J \cdot s^{-1}$,始压 $p_1 = 102.1kPa$,终压 $p_t = 104.4kPa$,反应温度为 330.0K,照射 7h。试计算该反应的量子效率。　〔答案:0.0658〕

11－9　用汞灯照射溶解在 CCl_4 溶液中的氯气和正庚烷(C_7H_{16})。由于 Cl 吸收了 I_a(单位为 $mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$)的辐射,引起链反应



链引发　$Cl_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2Cl$

$Cl\cdot + C_7H_{16} \xrightarrow{k_2} HCl + C_7H_{15}$



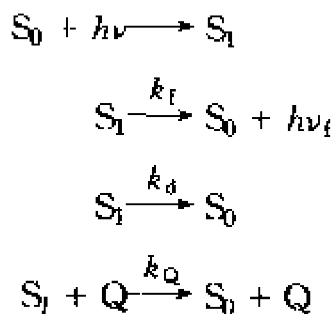
链传递　$C_7H_{15}\cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_7H_{15}Cl + Cl$



链中止　$C_7H_{15}\cdot \xrightarrow{k_4}$ 链中断

试写出 $-\dfrac{d[Cl_2]}{dt}$ 的速率表达式。　$\left[答案: -\dfrac{d[Cl_2]}{dt} = I_a(1 + 2k_3k_4^{-1}[Cl_2])\right]$

11－10　设有如下之光化学过程



$$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$$

$$S_1 \xrightarrow{k_f} S_0 + h\nu_f$$

$$S_1 \xrightarrow{k_d} S_0$$

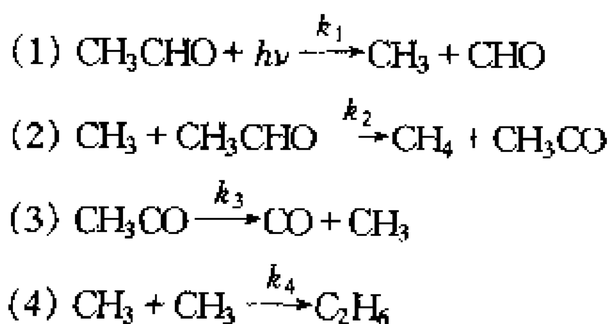
$$S_1 + Q \xrightarrow{k_Q} S_0 + Q$$

请推导

$$\frac{1}{\phi_f} = \frac{k_f + k_d}{k_f} + \frac{k_Q}{k_f}[Q]$$

式中,Q 为猝灭剂,ϕ_f 为荧光量子产率。若上式右边第一项令其为 $1/\phi_f^0$,显然 ϕ_f^0 为猝灭剂$[Q]=0$时之荧光量子产率。

11－11　乙醛的光解机理拟定如下



(1) $CH_3CHO + h\nu \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO$

(2) $CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO$

(3) $CH_3CO \xrightarrow{k_3} CO + CH_3$

(4) $CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6$

试推导出 CO 的生成速率表达式和 CO 的量子产率表达式。

〔答案:$d[CO]/dt = k_2(I_a/k_4)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]$;$\Phi_{CO} = k_2[CH_3CHO]/(k_4I_a)^{\frac{1}{2}}$〕

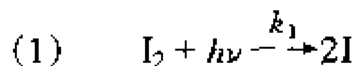
11－12　设有对峙反应 $A + B \rightleftharpoons 2D$ 其正反应在光作用下的速率为

$$d[D]_f/dt = kI_a[A][B]$$

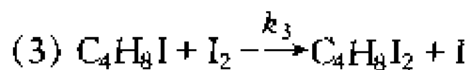
其逆反应为双分子热反应，其速率常数为 k'。推导出光稳态时 D 的浓度表示式。

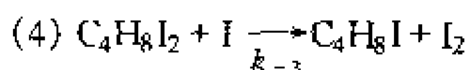
〔答案：$[D]=(kI_a[A][B]/k')^{\frac{1}{2}}$〕

11－13　顺式丁烯的碘化反应的机理拟定如下：







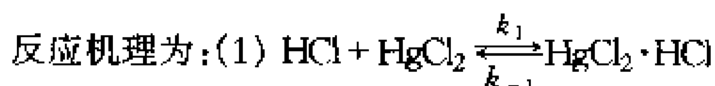




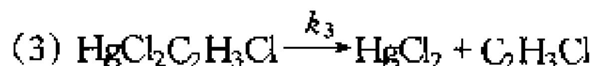
试推导 $C_4H_8I_2$ 的生成速率表达式。

$$\left[答案：d[C_4H_8I_2]/dt=\frac{2I_a}{k_4}\cdot\frac{k_2k_3[C_4H_8][I_2]-k_{-2}k_{-3}[C_4H_8I_2]}{k_{-2}+k_3[I_2]}\right]$$

11－14　生产聚氯乙烯的原料氯乙烯是以 $HgCl_2$ 为催化剂，由乙炔和 HCl 进行加成反应而合成，其反应式为：$C_2H_2+HCl \longrightarrow C_2H_3Cl$。

反应机理为：





若(2)为速控步，同时 C_2H_2 在气相中与被吸附的 HCl 反应，请推导出此催化反应速率方程。

参考文献

柴向东．1988．超微粒子及其催化研究．大学化学，3：6

陈达明．1987．激光在化学中的应用．百科知识，3：61

邓景发．1989．用表面能谱技术研究合成氨的反应机理．化学通报，8：1

傅克坚．1985．激光与催化．百科知识，9：46

高月英．1997．耗散结构论简介中的几个要点．大学化学，12(2)：13

洪祖培．1983．电导法用于催化研究．自然杂志，10：768

侯恩鉴．1986．浅谈化学振荡．化学教育，2：18

黄绍基．1987．紫外激光化学．化学通报，1：17

黄振炎．1990．Belousov-Zhabotinskii 反应．化学通报，8：52

霍俊红，贺占博．2003．可逆性化学振荡器，化学进展，15(2)：92

李妙贞，康红，王尔鉴．1982．光化学反应中照射光强的测定．化学通报，5：42

李如生．1984．非平衡非线性现象和涨落化学——物理化学新课题．化学通报，5：41

李如生．1986．非平衡态热力学和耗散结构．北京：清华大学出版社

李如生．1988．化学混沌．化学通报，5：7

李祥云．1986．化学振荡反应的研究简史．化学通报，1：56

廖世健，徐筠．1984．齐格勒型催化剂的某些进展，化学通报，9：7

刘君利.1987.化学振荡反应研究进展.化学通报,11:1
刘君利.1989.化学混沌及其复杂现象的差异及关系.大学化学,2:30
陆志刚.1986.光化学.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,95
路洪,韩德刚,林秋竹,郑克祥,高执棣.1988.循环伏安法用于化学振荡的研究.物理化学学报,1:84
孟继华.1981.红外激光化学.化学通报,3:44
邱明新.1985.激光化学中的若干问题.自然杂志,11:787
任新民.1982.感光化学浅谈.化学通报,9:21
沈小峰,胡岗,姜璐.1987.耗散结构论,上海:上海人民出版社
宋心琦.1986.光化学原理及其应用.大学化学,1:2
王彰九,成志远.1986.用热导式量热计研究溶液反应动力学.化学通报,3:42
魏俊发,俞贤达,金道森.1997.锰超氧化物歧化酶及其化学模拟研究.化学进展,9(1):14
吴越,杨向光.2003.在非平衡态热力学的基础上探索建立催化理论的新途径.化学进展,15(2):1
吴越.1981 酶和催化.化学通报,8:486
夏炽中,姚庆伟.1989.几种酶催化作用的模拟,化学通报,2:1
鲜于玉琼.1986.扩散对溶液反应动力学的影响.化学通报,9:17
鲜于玉琼.1989.同位素平衡交换动力学——研究酶催化机理的重要方法.化学通报,1:7
肖良质.1984.太阳能催化合成氨.自然杂志,11:846
徐启阳.1980.激光是怎样产生的.物理,5:476
许海涵.1984.化学振荡.化学通报,1:26
许松岩.1989.配位催化与精细合成.化学通报,3:25
虞群,叶退平,寿涵森.1989.激光闪光光解技术简介.化学通报,5:51
张纯喜.1997.固氮酶的固氮机理和其人工模拟问题的探讨.化学进展,9(2):131
张大煜,蔡启瑞,余祖熙,闵恩泽.1982.我国催化工作五十年,自然杂志,11:87
钟文士,张启衍.1988.量子产率与量子效应.大学化学,2:39
朱秀昌.1983.光解水制氢研究的新进展.自然杂志,6:473

第12章 电 化 学

12.1 引 言

电化学是研究化学能和电能的相互转变以及和这个过程有关的定律和规则的一门学科。化学反应通常伴随着热的吸收和放出(反应热效应),并不涉及到电能。而电化学则讨论在消耗外电能的情况下进行的反应或作为电能来源的反应。这样的反应称为电化学反应。

我们首先应该了解电化学反应和化学反应之间的区别,并说明化学变化的能量效应在电化学反应中采取电能形式而在一般化学反应中采取热能形式的原因。化学反应的特点如下:

(1) 反应物必须接触、碰撞才能发生化学反应。

(2) 在碰撞的一瞬间,当反应质点相互紧密靠近时,电子从一个质点转移到另一质点成为可能,电子所经过的路径是非常小的。

(3) 反应质点间碰撞的混乱性,以及由此引起的电子混乱运动,构成化学反应的第三个特点。

为了发生一个电化学过程,反应条件必须改变。电能的获得和损失总是与电流的通过有关的,而电流是电子在一个方向上的流动。因此电化学反应有如下特征:

(1) 电子运动是有规则的定向运动。只有当电子通过的途径与原子大小相比是很大时,电能利用才有可能。因此,在电化学反应中,电子从一种参加反应的物质转移到另一种物质必须经过足够长的路径。

(2) 反应物在空间上彼此分开是电化学过程的必要条件。如果反应质点进行接触,电子运动的路径就不可能是长的。在电化学反应中是让每一种参加反应的物质与电极接触。这两个电极再用金属导体连接,就能实现电化学反应。

(3) 电化学反应的活化能不仅决定于反应物和电极本性,还决定于电极电势。所以,电化学反应速率不仅依赖于温度、反应物性质和催化剂材料,还依赖于电极电势。电化学反应可以定义为其速率是电势函数的化学反应。

因此,不论从热力学(过程的能量效应)的观点来看,还是从动力学(活化能)的观点来看,电化学反应和化学反应都是有区别的。

化学能和电能的相互转变,只有在电化学体系中才是可能的。电化学体系由下面几部分组成:

（1）电解质溶液。作为离子导体，它提供了电流的通路。

（2）电极。与电解质溶液相接触的两块金属板，它们和反应物产生电子交换，并把电子转移到外电路，或从外电路转移电子进来，这些金属板称为电极。

（3）外电路。它是联结电极并保证电流在两极间通过的金属导体（第一类导体）。

一个电化学体系可能处于平衡态[图 12－1(a)]或非平衡态[图 12－1(b)和(c)]。由于化学变化而产生电能的体系称为化学电源，或称原电池，或称 galvanic 电池。在这种情形下，给出电子到外电路的电极叫做电池的负极，从外电路接受电子的电极叫做电池的正极。由外电能引起电化学反应的体系叫做电解池[图 12－1(c)]。在这里，从反应物那里接受电子的电极叫做阳极，把电子给予反应物的电极叫做阴极。

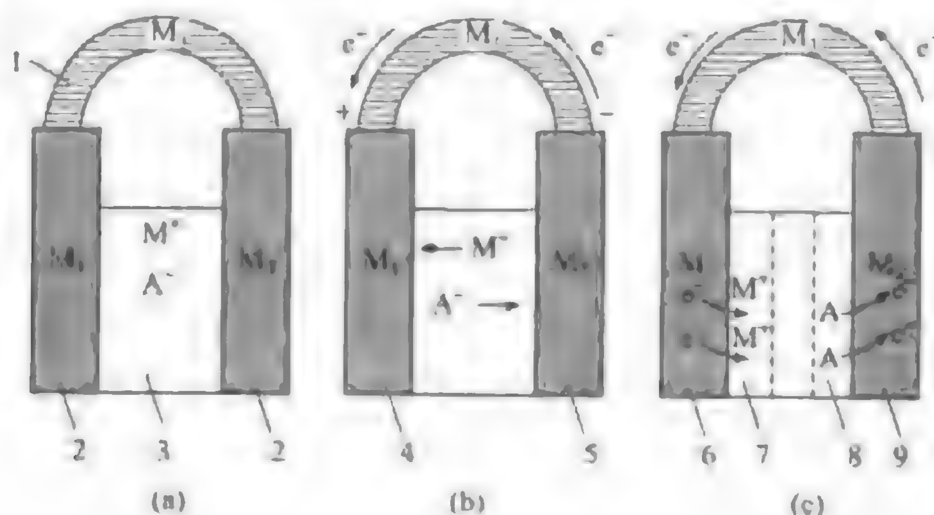


图 12－1 电化学体系

(a)平衡电化学体系；(b)化学电源；(c)电解池

1. 外电路；2. 电极；3. 电解液；4. 正极；5. 负极；6. 阴极；7. 阴极电解液；8. 阳极电解液；9. 阳极

直接靠近阳极的那部分溶液是阳极电解液，同样，阴极周围的电解液叫阴极电解液。因为失去电子是氧化作用，接受电子是还原作用，我们可以说，阳极是发生氧化反应的电极，而阴极是发生还原反应的电极。因此，原电池的负极也是阳极，其正极也是阴极。

电化学研究的主要内容有：电解质溶液、原电池和不可逆电极过程。下面我们将分别予以讨论。

12.2 电迁移现象

电解质可分为真正电解质（true electrolytes）和潜在电解质（potential electrolytes）。真正电解质与溶剂接触前，在晶体状态下以离子形式存在，而潜在电解质在与溶剂接触前以分子形式存在，在溶剂中发生电离。真正电解质通常称为强

电解质,潜在电解质称为弱电解质。电解质溶液的性质包括平衡性质和非平衡性质。电解质溶液的平衡性质在第 6 章电解质溶液和第 8 章电解质溶液的化学平衡部分已经讨论过。本章主要讨论电解质溶液的非平衡性质,包括扩散和有电流通过电解质溶液的电迁移现象,而我们主要讨论后者。

12.2.1　法拉第定律

图 12－2 表示一个电解池,两极之间含有电解质溶液。当电解池的两极与蓄电池的两端相连时,在两极上就有电势差。电子携带电流通过金属导线和金属电极,离子携带电流通过溶液。在每一个电极与溶液的界面上发生电化学反应,电子在电极上流出或流入。例如,如果两个电极都是 Cu,电解质溶液是 $CuSO_4$,则两个电极上电化学反应分别为



阳极　　　$Cu \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$



阴极　　$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu$

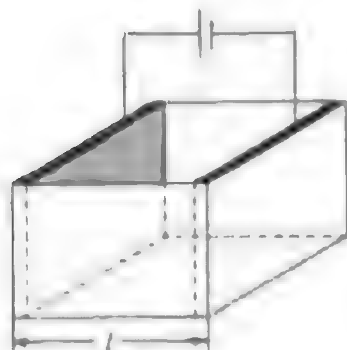


图 12－2　电解池

从电解质溶液中每析出 1mol 铜,必须有 2mol 电子流过电路。如果电流 I 保持不变,则通过的电荷量 $Q = It$。实验表明,析出 1mol 铜需要 192 970C 的电荷流经电路,所以 1mol 电子的总电荷为 96 485C,称为 Faraday 常量,$F = 96\ 485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$。从含有 M^{z+} 离子的溶液中析出 1mol 金属 M,需要 z_+ mol 的电子,所以 Q 库仑的电荷能析出 m 质量的金属 M:

$$m = \frac{Q}{z_+ F}M \tag{12-1}$$

式中 M 是金属 M 的摩尔质量。式(12－1)就是 Faraday 电解定律。

如果电流 I 不是固定不变的,则在时间 t 内通过电路的总电荷为 $Q = \int_0^t I\mathrm{d}t$。由于 I 难以保持不变,故最好的方法是测定电解池中电极上析出金属的质量,利用式(12－1)计算出 Q。这样的电解池称为库仑计(Coulometer),银是库仑计中常用的金属。

在实际电解时,电极上常发生副反应或次级反应,因此要析出一定数量的某一物质时,实际上所消耗的电量要比按照法拉第定律计算所需的理论电量多一些。此两者之比称为电流效率,通常用百分数来表示。当析出一定数量的某物质时

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按法拉第定律计算所需理论电量}}{\text{实际所消耗的电量}} \times 100\%$$

或者当通过一定电量后

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{按法拉第定计算应获得的产物质量}} \times 100\%$$

12.2.2 电解质溶液的导电能力

根据导电的特征和大小,所有的物质可以分为五类。

(1) 非导体或绝缘体。即使在较高的电场下,也看不到电流在这些物体中流过。电阻率 ρ 超过 $10^8\Omega\cdot cm$ 的物质通常列为绝缘体一类。

(2) 第一类导体或电子导体。这些导体包括各种金属、碳质材料和某些氧化物。在第一类导体中是由电子来传导电流的。其电阻率范围在 $10^{-6}\sim10^{-8}\Omega\cdot cm$。

(3) 半导体。这是一些由电子和空穴来传导电流的物质(某些半金属、金属间化合物、盐类、有机化合物)。

(4) 第二类导体或离子导体。它们是靠离子来传输电流的物质。包括许多固态盐、离子熔融物和电解质溶液。

(5) 混合型导体。这类导体是电子和离子联合导电的一些材料,例如碱金属和碱土金属溶在液氨中所形成的一些溶液以及某些固态盐类。下面将主要讨论离子导体——电解质溶液的导电问题。

12.2.2.1 电导、电导率

物体的导电能力可用电导 G 来表示,它定义为电阻的倒数,其单位是西门子,用 S 或 Ω^{-1}表示。根据欧姆定律

$$R=\frac{\Delta\phi}{I}$$

则

$$G=\frac{1}{R}=\frac{I}{\Delta\phi} \tag{12-2}$$

式中 $\Delta\phi$ 为外加电压(单位为伏特,用 V 表示),I 为电流强度(单位为安培,用 A 表示)。

导体的电阻与其长度 l 成正比,而与其截面积 $\mathscr{A}$ 成反比,用公式表示为

$$R=\rho\frac{l}{\mathscr{A}} \tag{12-3}$$

式中比例系数 ρ 称为电阻率,是指长为 1m,截面积为 $1m^2$ 的导体(或电解质溶液液柱)所具有的电阻,单位是 $\Omega\cdot m$。电阻率的倒数就是电导率 κ。

$$\kappa=\frac{1}{\rho}=G\cdot\frac{l}{\mathscr{A}}=\frac{1}{R}\cdot\frac{l}{\mathscr{A}} \tag{12-4}$$

κ 是指长 1m、截面积为 $1m^2$ 的导体(或电解液液柱)的电导,其单位是 $S\cdot m^{-1}$(或 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)。将式(12-2)代入式(12-4)得

$$\kappa=\frac{I}{\mathscr{A}}\cdot\frac{1}{\Delta\phi/l}=\frac{i}{E} \tag{12-5}$$

式中 i 是电流密度,单位为 $A\cdot m^{-2}$;E 为电场强度,单位为 $V\cdot m^{-1}$。

12.2.2.2 电导的测定

测定电解质溶液的电阻不能用直流电流，因为在电极上形成电解产物，导致电解质浓度的改变和溶液电阻的改变。为了消除这些影响，人们改用交流电。镀有铂黑的铂作为电极材料。浸在恒温浴中的电导池作为惠斯顿电桥(Wheatstone bridge)的一臂(图 12－3)。调节电阻 R_3 直至 C 和 D 两端之间的检测器中没有电流通过，表明 C 和 D 两端的电位相等。根据式(12－2)，$|\Delta\phi|_{AD}=I_1R_1$，$|\Delta\phi|_{AC}=I_3R_3$，$|\Delta\phi|_{DB}=I_1R_2$ 以及 $|\Delta\phi|_{CB}=I_3R$。因为 $\phi_C=\phi_D$，所以

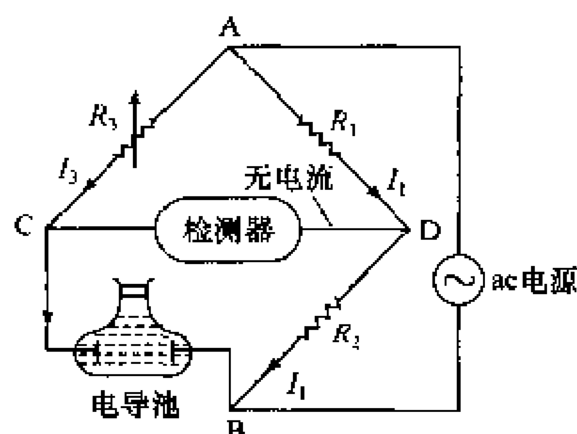


图 12－3　电解质溶液电导的测定

$$|\Delta\phi|_{AC}=|\Delta\phi|_{AD}\quad |\Delta\phi|_{CB}=|\Delta\phi|_{DB}$$

因此

$$I_3R_3=I_1R_1\quad I_3R=I_1R_2$$

$$R/R_3=R_2/R_1$$

已知 R_1、R_2 和 R_3，可求出 R。实验表明，R 值与所用交流电位差的大小无关，所以服从式(12－2)。测出电解质溶液的 R 值后，利用 $\kappa=\dfrac{1}{\rho}=\dfrac{l}{\mathscr{A}R}$，可求算电导率 κ，这里 $\mathscr{A}$ 是电极面积，l 是两电极间的距离。电导池常数 K(cell constant)的定义是 $K\equiv l/\mathscr{A}$，$\kappa=K/R$。将已知电导率的 KCl 水溶液作为电导池中的电解质溶液，测定 R 值后，求算该电导池的常数 K，以备待测溶液用。各种浓度的 KCl 水溶液的电导率已在准确知道 K 值的电导池中测定出，可从化学手册中查到。在电导测定中必须应用极纯溶剂，微量杂质对 κ 值有很大的影响。纯溶剂的电导率必须从溶液的电导率减去，以求得电解质的电导率。

12.2.2.3 摩尔电导率

因为单位体积中的电荷载体(离子)的数目通常随电解质浓度的增加而增加，所以电导率通常也随电解质浓度的增加而增大。为了取得一定量电解质的导电能力的量度，人们定义电解质的摩尔电导率为

$$\Lambda_m\equiv\kappa/c \tag{12-6}$$

式中 c 是电解质的物质的量浓度。例如，20℃ 时，$1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 水溶液的 $\kappa=0.1\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$，所以溶液的 Λ_m 为

$$\Lambda_m(\text{KCl})=\frac{0.1\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}}{1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=\frac{0.1\Omega^{-1}(10^{-2}\text{m})^{-1}}{1\text{mol}(10^{-1}\text{m})^{-3}}$$
$$=0.01\Omega^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 1 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$$

摩尔电导率的文字定义可表示为：在相距为单位距离(1m)的两个电导池的平行电极之间，盛放含有1mol电解质(指定电解质的基本单元)的溶液时的电导。这与式(12-6)是等价的。摩尔电导率有时简称为摩尔电导，它不同于电导率之处，在于它指定了电解质的含量为1mol，而不限定电导池极板的两积以及相应的溶液体积，它只限定两极板间距离为1m。电导率则限定极板面积为$1m^2$，相应溶液体积为$1m^3$，电解质含量却随浓度而异。

摩尔电导率中的形容词"摩尔"是除以物质的量浓度的意思。在应用这个量时，应将浓度为c的物质的基本单元置于Λ_m后的括号中指明。例如

$$\Lambda_m(KCl) \quad \Lambda_m(MgCl_2) \quad \Lambda_m(\frac{1}{2}MgCl_2) \quad \Lambda_m(\frac{2}{3}AlCl_3 + \frac{1}{3}KCl)$$

以前符号Λ用来代表量$\frac{\kappa}{\nu_+ z_+ c}$，其中$\nu_+$为给定形式的盐"分子"在解离中所产生的电荷数$z_+$的正离子的数目，并将此量称为"当量电导(率)"。IUPAC建议停止使用"当量电导"。对于离子价数高于1的电解质，基本单元的选择最好是使之与1价离子相当。对于上例氯化镁来说，即选择$\frac{1}{2}MgCl_2$。这样会给计算带来许多方便。这种选择的摩尔电导率相当于过去习惯使用的当量电导。

12.2.2.4 浓度、温度和压力对电解质溶液电导的影响

电解质溶液的摩尔电导率不仅与电解质性质、溶剂性质有关，而且与浓度、温度、压力有关。

1. 浓度影响

电解质水溶液的摩尔电导率随浓度的增大而减小，如图12-4所示。当浓度为0时，摩尔电导率达到一极限值，称为无限稀释时的摩尔电导率，用Λ_m^∞来表示。

科尔劳乌施(Kohlrausch)从实验上发现，在低浓度区域，强电解质的摩尔电导率按如下的经验方程式，随浓度而改变

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c} \qquad (12-7)$$

这一规律称为平方根定律(A是一个经验常数)。

在浓度稍高一些的强电解质溶液中，与实验更为一致的方程式是

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt[3]{c} \qquad (12-8)$$

此称为立方根定律。

对于弱电解质的稀溶液来说，则下述方程式是正

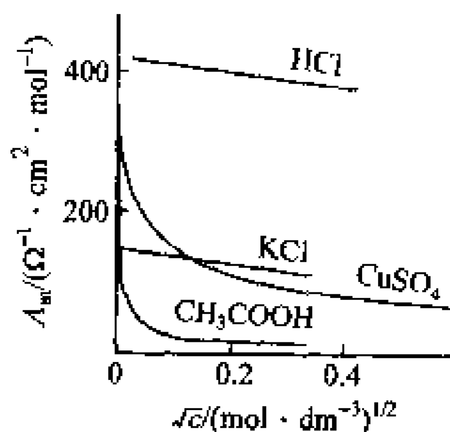


图12-4 摩尔电导率与浓度的关系

确的

$$\lg \Lambda_m = 常数 - \frac{1}{2}\lg c \qquad (12-9)$$

对于 Λ_m,由于电解质的总量已规定为 1mol,因此,强电解质的 Λ_m 随浓度的增大而减小完全归因于离子间相互作用的增强。而对于弱电解质来说,这种减小主要归因于离解度的减小。因此,CH_3COOH 的 Λ_m 随 c 的变化与强电解质有明显的不同,当浓度很小时,由于离解度随 c 的增大很快减小,使 Λ_m 急剧下降。

强电解质的 Λ_m^∞ 可用外推法求出。但弱电解的 Λ_m^∞ 不能从外推法求得,所以从实验值直接求弱电解质的 Λ_m^∞ 遇到了困难。Kohlrausch 的独立移动定律解决了这个问题。

2. 温度的影响

对于一个窄的温度范围来说,摩尔电导率对温度的依赖关系可用如下方程式表示

$$\Lambda_{m,t} = \Lambda_{m,t=0}(1+\alpha t) \qquad (12-10)$$

而对较大的温度范围则为

$$\Lambda_{m,t} = \Lambda_{m,t=0}(1+\alpha t-\beta t^2) \qquad (12-11)$$

式中 $\Lambda_{m,t}$和$\Lambda_{m,t=0}$分别为 t 和 0℃ 的摩尔电导率,α 和β 为经验系数。

稀溶液的电导率与温度的关系可用科尔劳乌施公式加以描述,此公式与式(12-11)相似

$$\kappa_t = \kappa_{t=25}[1+\alpha'(t-25)+\beta'(t-25)^2] \qquad (12-12)$$

仅有的差别是标准温度取 25℃。系数 α'、β'是与电解质本性有关的常数。

3. 压力影响

弱电解质和强电解质的电导都还与溶液的压力有关。例如,实验已经证明在低温时(截至 20℃)乙酸溶液的电导随压力增大而降低。在较高温度下,同一溶液当压力升高时电导有一定的增加。当压力从 101 325Pa 增加到 $5\times10^6 \sim 1\times10^7$Pa 时,发现大多数强电解质的摩尔电导率都增加(取决于电解质本性)。压力的进一步增加,则会使电导减小,以致低于 101 325Pa 压力下的那些电导值。

12.2.3 离子的电迁移现象

12.2.3.1 离子的电迁移率

通电于电解质溶液之后,溶液中承担导电任务的正、负离子分别向阴、阳两极移动,在相应的两极界面上又发生还原或氧化反应,使两极旁溶液的浓度也发生变化。离子在溶液中的迁移速度 v 除与离子的本性(包括离子半径、离子水化程度、所带电荷等)有关外,还与电场强度 E(又称电势梯度)成正比。单位电场强度下

离子的迁移速度称为离子的电迁移率(electric mobility),用符号 u_B 表示

$$u_B = v_B / E \qquad (12-13)$$

由于 v 与 E 的单位分别为 $m \cdot s^{-1}$ 与 $V \cdot m^{-1}$,因此 u_B 的单位为 $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。

1. 电解质溶液的电导率 κ 与电迁移率 u_B 的关系

假定溶液中有 N_+ 个正离子,在时间 dt 内正离子迁移了 $v_+ dt$ 距离,在距负极的这个距离($v_+ dt$)内的所有正离子在时间 dt 内都能到达负极上。这个距离内正离子数目是$(v_+ dt/l)N_+$(这里 l 是正、负电极间距离)。在时间 dt 内,通过平行于电极的平面上的正电荷 $dQ_+ = (z_+ e v_+ N_+ / l)dt$(这里 e 是质子电荷)。正离子的电流密度 $i_+ \equiv I_+ / \mathscr{A} = (dQ_+/dt)\mathscr{A}^{-1} = z_+ e v_+ (N_+/V)$,这里 $V = \mathscr{A} l$ 是两极间所含溶液的体积。同样,负离子的电流密度 $i_- = |z_-| e v_- (N_-/V)$。这里将 v_+ 和 v_- 均取为正值。

$$eN_+/V = en_+ L/V = ec_+ L = c_+ F$$

式中 n_+ 是正离子 M^{z+} 的物质的量,$c_+ = n_+/V$ 是 M^{z+} 的物质的量浓度。因此

$$i_+ = z_+ F v_+ c_+$$

同理

$$i_- = |z_-| F v_- c_-$$

实验测得的电流密度 i 为

$$i = i_+ + i_- = z_+ F v_+ c_+ + |z_-| F v_- c_-$$

如果溶液中含不止两种离子,则离子 B 的电流密度 i_B 和总电流密度 i 分别为

$$i_B = |z_B| F v_B c_B \qquad (12-14)$$

$$i = \sum_B i_B = \sum_B |z_B| F v_B c_B \qquad (12-15)$$

根据式(12-15),电解质溶液的电导率 κ 为

$$\kappa = \frac{i}{E} = \sum_B |z_B| F (v_B/E) c_B$$

$$= \sum_B |z_B| F u_B c_B \qquad (12-16)$$

对于只含正、负两种离子的溶液来说

$$\kappa = z_+ F u_+ c_+ + |z_-| F u_- c_-$$

由于溶液的各部分必须保持电中性,所以

$$z_+ e c_+ + z_- e c_- = 0$$

$$z_+ c_+ = |z_-| c_-$$

$$\kappa = z_+ F c_+ (u_+ + u_-) \qquad (12-17)$$

$$i = z_+ F c_+ (v_+ + v_-) \qquad (12-18)$$

2. 离子电迁移率的实验测定

离子电迁移率可以用移动界面法(moving-boundary method)测定。图 12-5

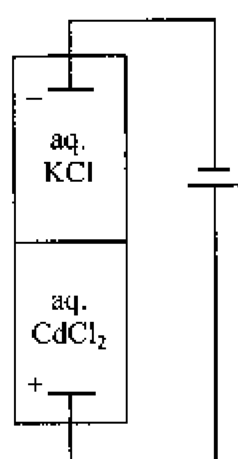


图 12-5　移动界面法装置

表示截面积 $\mathscr{A}$ 均匀一致的电解管内有两层溶液，上层为 KCl 水溶液，下层为 $CdCl_2$ 水溶液，两种溶液必须含有一种共同离子(例如，Cl^-)。当电流通过溶液时，K^+ 和 Cd^{2+} 向上迁移到负极。为了实验目的，下层溶液中的正离子必须比上层溶液中的正离子具有较小的电迁移率，即 $u(Cd^{2+})<u(K^+)$。

测量在时间 t 内，界面移动的距离 x，以求出 K^+ 离子的迁移速度 $v(K^+)$。

$$v(K^+)=x/t$$

$$u(K^+)=v(K^+)/E$$

$$E=i/\kappa=I/\mathscr{A}\kappa$$

因此

$$u(K^+)=x\mathscr{A}\kappa/It \tag{12-19}$$

式中 κ 是 KCl 溶液的电导率，It 等于通过的总电荷量 Q，可由库仑计测得。

在实验中两层溶液的分界面能保持清晰且实验只能测定 $u(K^+)$，而不能测定 $u(Cd^{2+})$。由式(12-13)可知

$$v(Cd^{2+})=u(Cd^{2+})E(CdCl_2)$$

$$v(K^+)=u(K^+)E(KCl) \tag{12-20}$$

式中 $E(CdCl_2)$ 和 $E(KCl)$ 分别为 $CdCl_2$ 和 KCl 溶液中的电场强度。由式(12-19)可知

$$E\propto 1/\kappa$$

所以

$$v\propto 1/\kappa$$

式中 κ 为每一种溶液的电导率，取决于 KCl 或 $CdCl_2$ 的浓度。根据假定，$u(Cd^{2+})<u(K^+)$。假定 $CdCl_2$ 溶液的 κ 足够小，使 $v(Cd^{2+})>v(K^+)$。根据式(12-20)可知

$$E(CdCl_2)>E(KCl)$$

因为 $v(Cd^{2+})>v(K^+)$，所以 Cd^{2+} 离子开始进入 KCl 溶液中。但是，Cd^{2+} 离子进入电场强度较低的 KCl 溶液后，其速度变为 $v(Cd^{2+})=u(Cd^{2+})E(KCl)$。因为 $u(Cd^{2+})<u(K^+)$，所以 Cd^{2+} 的速度降低至小于 K^+ 离子的速度，落在 K^+ 离子的后面，变成 $CdCl_2$ 溶液的一部分，这就增加了分界面下侧区中 $CdCl_2$ 浓度，相应地使该区的 κ 增加，E 降低。因此，分界面下侧区中的 $v(Cd^{2+})$ 降低。分界面下侧区中 Cd^{2+} 离子浓度一直增加到 $v(Cd^{2+})$ 降低至等于分界面上侧区中的 $v(K^+)$ 为止。这样一来，分界面上侧区中 K^+ 离子的迁移速度与分界面下侧区中 Cd^{2+} 离子的速度始终保持相等，分界面也能始终保持清晰。分界面下侧区中 Cd^{2+} 离子浓度能自动调节在使 $v(Cd^{2+})=v(K^+)$ 所需之值。所以，在 $CdCl_2$ 溶液中存在着一个浓度梯度。因为分界面下侧区中 $CdCl_2$ 浓渡和 κ 均为未知，所以实验只能测定

$u(K^+)$。

相反地，如果 $CdCl_2$ 溶液的开始浓度（即 κ）导致 $v(Cd^{2+})<v(K^+)$，则 Cd^{2+} 离子将落在 K^+ 离子的后面，这就降低了分界面下侧区中 $CdCl_2$ 浓度，相应地使该区的 κ 减小，E 升高。因此，分界面下侧区中的 $v(Cd^{2+})$ 增加。分界面下侧区中 Cd^{2+} 离子浓度一直降低到 $v(Cd^{2+})$ 增加至等于分界面上侧区中的 $v(K^+)$ 为止。这样，分界面又能保持清晰。

如果 $u(Cd^{2+})>u(K^+)$，则不会发生 $v(Cd^{2+})$ 的自动调节，分界面也不可能保持清晰。

欲测定 $u(Cl^-)$，我们可以应用 KCl 和 KNO_3 两种溶液。为了防止液体对流，下层溶液密度应该大于上层溶液密度。

25℃和 101 325Pa 时不同浓度的 KCl 水溶液中 K^+ 和 Cl^- 离子的电迁移率如下：

$c/mol \cdot dm^{-3}$	0	0.01	0.10	0.20	1.0
$10^5 u(K^+)/cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	(76.2)	71.8	65.4	62.9	56.6
$10^5 u(Cl^-)/cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	(79.1)	74.6	68.2	65.6	59.3

$c=0$ 时的数值是外推值。u 值随 c 的增加而降低。每一个离子的周围被异号离子占多数的离子氛所包围，此离子氛使离子的电迁移率降低。离子氛的密度随 c 的增加而增大。

25℃和 101 325Pa 下水中各种离子的电迁移率的实测值外推至无限稀（$c=0$）的 u^∞ 值列于表 12－1。

表 12－1 25℃无限稀释时若干离子的电迁移率

阳离子	$\dfrac{u_+^\infty \times 10^8}{m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}}$	阴离子	$\dfrac{u_-^\infty \times 10^8}{m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}}$
H^+	36.25	OH^-	20.55
Li^+	4.01	F^-	5.74
NH_4^+	7.61	Cl^-	7.92
Na^+	5.19	Br^-	8.09
K^+	7.62	I^-	7.96
Ag^+	6.42	NO_3^-	7.40
Ca^{2+}	6.17	CH_3COO^-	4.24
La^{3+}	7.21	CO_3^{2-}	7.18
		SO_4^{2-}	8.27

因为无限稀时离子间的相互作用消失，所以 $u^\infty(Na^+)$ 在 NaCl、Na_2SO_4 等水溶液

中部是相同的,与负离子的性质无关;

12.2.3.2　离子的迁移数

由于正、负离子移动的速度不同,所带电荷不等,因此它们在迁移电量时所分担的分数也不同。为了表示电解质溶液中离子的特征,以及它们对导电贡献的大小,引入离子迁移数概念。B 离子的迁移数(transference number)t_B 的定义是该离子分担导电任务的分数,即

$$t_B \equiv i_B/i \tag{12-21}$$

t_B 是量纲为 1 的量。由式(12-14)有

$$i_B = |z_B| F v_B c_B$$

根据式(12-15)有

$$i = \kappa E$$

代入式(12-21),则得

$$\begin{aligned} t_B &= |z_B| F_B v c_B / \kappa E \\ &= |z_B| F u_B c_B / \kappa \end{aligned} \tag{12-22}$$

因此,离子的迁移数可从它的电迁移率求算出。溶液中所有正负离子的迁移数的总和必定是 1。对于只含正、负两种离子的溶液来说,由于溶液必须保持电中性,$z_+ c_+ = |z_-| c_-$,所以

$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ + i_-} = \frac{v_+}{v_+ + v} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \tag{12-23}$$

$$t_- = 1 - t_+ = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \tag{12-24}$$

因此,离子迁移数还可表示为

正离子迁移数　t_+ = 正离子输送的电量/总电量

负离子迁移数　t_- = 负离子输送的电量/总电量　　(12-25)

$$t_+ + t_- = 1 \tag{12-26}$$

迁移数的实验测定最常用的方法是希托夫(Hittorff)法和界面移动法。

1. 希托夫法

图 12-6 及图 12-7 是希托夫法的实验装置示意图。在三根玻璃管中装入 $Cu(NO_3)_2$ 水溶液,阳极是 Cu 极,阴极是惰性极。接通电源,让很小的电流通过电解质溶液,这时正、负离子分别向阴、阳极迁移,同时在电极上发生反应致使电极附近的溶液浓度不断改变,而中部 M 的溶液浓度基本不变。通电一定时间后,把阴极部(或阳极部)的溶液小心放出,进行称重和分析,从而根据阴极部(或阳极部)溶液中电解质含量的变化及串联在电路中的库仑计上测出的通过的总电量,就可以

计算离子的迁移数。

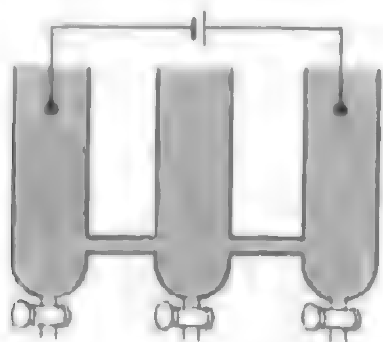


图12-6 Hittorf法装置

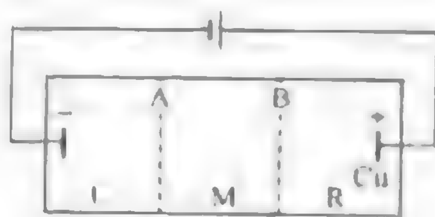


图12-7 $Cu(NO_3)_2$的电解

在阴极区，Cu^{2+}浓度的变化是由于Cu^{2+}的迁入，另一是由于Cu^{2+}在阴极上发生还原反应



$$\frac{1}{2}Cu^{2+}+e^{-}\longrightarrow\frac{1}{2}Cu(s)$$

Cu^{2+}浓度的变化为

$$n_{终了}=n_{起始}+n_{迁移}-n_{电解}$$

$n_{起始}$和$n_{终了}$可用化学方法分析出阴极区电解液通电前和通电一定时间后Cu^{2+}的含量，$n_{电解}$可根据银库仑计用Faraday定律求出，那么$n_{迁移}$可求出

$$n_{迁移}=n_{终了}+n_{电解}-n_{起始}$$

则

$$t_{+}=n_{迁移}/n_{电解}$$

$$t_{-}=1-t_{+}$$

如果考虑阴极区NO_3^-浓度变化先求t_-，则结果是一样的。阴极区NO_3^-浓度的变化仅是由于NO_3^-离子迁出而造成的。故NO_3^-浓度变化为

$$n_{终了}=n_{起始}-n_{迁移}$$

用化学方法分析出阴极区NO_3^-的$n_{终了}$和$n_{起始}$

$$n_{迁移}=n_{起始}-n_{终了}$$

则

$$t_{-}=n_{迁移}/n_{电解}$$

这里的$n_{电解}$仍从银库仑计求得

$$t_{+}=1-t_{-}$$

由上面分析可知，阴极区L中$Cu(NO_3)_2$浓度是降低的，阳极区R中增加，中间区M中不变。最后在溶液中形成浓度梯度，导致离子的扩散，这将影响实验结果，但一般溶液中的扩散速度是较慢的。实验误差的另一个来源是，电流通过溶液产生热效应和浓度改变而引起的密度改变，这些效应都会造成液体对流混合。另外，离子的水化也会引起各区间的浓度差异。只要小心地避免上述引起实验误差的现象，希托夫法还是能给出较准确的结果。

2. 界面移动法

利用图 12-5 的装置,结合式(12-19)和式(12-22)得到

$$t(K^+)=FxAc_B/It$$

$$t(Cl^-)=1-t(K^+)$$

根据管子的横截面积,在通电时间内界面移动的距离及通过该电解池的电量就可计算出离子的迁移数。相对说来,界面移动法能获得更为精确的结果。

12.2.3.3 离子的摩尔电导率

在相距为 1m 的电导池两块极板间盛放电解质溶液,其中 1mol 某离子对电导的贡献,称为该离子的摩尔电导率,用符号 λ_m 表示。B 离子的摩尔电导率 $\lambda_{m,B}$的定义是

$$\lambda_{m,B}\overset{\text{def}}{=}\kappa_B/c_B \tag{12-27}$$

式中 κ_B 是 B 离子的电导率,c_B 是溶液中 B 离子的真正浓度(注意:c 是电解质的计量浓度!)。

在使用 λ_m 时与 Λ_m 一样,必须指示所表示离子的基本单位的化学式,例如 $\lambda_m(Na^+)$,$\lambda_m(Cl^-)$,$\lambda_m(Cu^{2+})$,$\lambda_m(\frac{1}{2}Cu^{2+})$,$\lambda_m(Al^{3+})$,$\lambda_m(\frac{1}{3}Al^{3+})$,$\lambda_m(SO_4^{2-})$,$\lambda_m(\frac{1}{2}SO_4^{2-})$等,显然

$$\lambda_m(Cu^{2+})=2\lambda_m(\frac{1}{2}Cu^{2+})\quad \lambda_m(Al^{3+})=3\lambda_m(\frac{1}{3}Al^{3+})$$

离子的摩尔电导率可由它的电迁移率求得。由式(12-16)可得到

$$\kappa_B=|z_B|Fu_Bc_B \tag{12-28}$$

将式(12-28)代入式(12-27)得

$$\lambda_{m,B}=|z_B|Fu_B \tag{12-29}$$

由于电解质溶液的导电完全由离子所承担,溶液中电解质的电导率 κ 为

$$\kappa=\sum_B\kappa_B \tag{12-30}$$

电解质的摩尔电导率可表示为相应离子的摩尔电导率之和

$$\Lambda_m=\frac{1}{c}\sum_B\kappa_B=\frac{1}{c}\sum_B c_B\lambda_{m,B} \tag{12-31}$$

对于强电解质 $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ 来说,如果是完全电离的,而且不形成离子对,则

$$\begin{aligned}\Lambda_m&=\frac{1}{c}(c_+\lambda_{m,+}+c_-\lambda_{m,-})\\&=\frac{1}{c}(\nu_+c\lambda_{m,+}+\nu_-c\lambda_{m,-})\end{aligned}$$

$$= \nu_+ \lambda_{m,+} + \nu_- \lambda_{m,-}$$

例如 $$\Lambda_m(MgCl_2) = \lambda_m(Mg^{2+}) + 2\lambda_m(Cl^-)$$

对于弱酸 HX 来说,假定它的离解度为 α,则

$$\Lambda_m = \frac{1}{c}(c_+\lambda_{m,+} + c_-\lambda_{m,-}) = \frac{1}{c}(\alpha c\lambda_{m,+} + \alpha c\lambda_{m,-})$$
$$= \alpha(\lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}) \qquad (1-1\text{ 型弱电解质})$$

对于弱电解质水溶液,$\alpha^{\infty} \neq 1$,所以在无限稀时,弱电解质水溶液

$$\Lambda_m^{\infty} \neq \lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty}$$

若弱电解质为 $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$,则有

$$\Lambda_m(M_{\nu_+}X_{\nu_-}) = \alpha[\nu_+\lambda_m(M^{z+}) + \nu_-\lambda_m(X^{z-})] \qquad (12-32)$$

例如 $$\Lambda_m(Al_2(SO_4)_3) = \alpha[2\lambda_m(Al^{3+}) + 3\lambda_m(SO_4^{2-})]$$

如果对电解质和离子的基本单元的选择都是使之与 1 价离子相当,则式(12-32)可简化为

$$\Lambda_m\left(\frac{1}{\nu_+ z_+}M_{\nu_+}X_{\nu_-}\right) = \alpha\left[\lambda_m\left(\frac{1}{z_+}M^{z+}\right) + \lambda_m\left(\frac{1}{|z_-|}X^{z-}\right)\right]$$
$$= \alpha(\lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}) \qquad (12-33)$$

式中 $\lambda_{m,+}$、$\lambda_{m,-}$ 是 $\lambda_m\left(\frac{1}{z_+}M^{z+}\right)$ 和 $\lambda_m\left(\frac{1}{|z_-|}X^{z-}\right)$ 的简写。这样选择的离子摩尔电导率,相当于过去习惯使用的当量电导(注意:由于溶液是电中性的,$\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$)。

离子摩尔电导率的单位也是 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$,它不仅决定于电解质溶液的浓度,也与共存的其他离子的种类有关。例如,由于 NaCl 水溶液中的 $u(Cl^-)$ 不同于 KCl 水溶液中的 $u(Cl^-)$,所以两种溶液中的 $\lambda_m(Cl^-)$ 也不相同。25℃ 和 101 325Pa时,KCl(aq)和 NaCl(aq)中的 $\lambda_m(Cl^-)$ 如下:

$c/mol \cdot dm^{-3}$	0	0.02	0.05	0.10	0.20
KCl(aq)/$S \cdot 10^{-4} m^2 \cdot mol^{-1}$	76.3	70.5	68.0	65.8	63.3
NaCl(aq)/$S \cdot 10^{-4} m^2 \cdot mol^{-1}$	76.3	70.5	67.9	65.6	62.8

12.2.3.4 离子独立迁移定律

科尔劳乌施根据大量的实验数据发现了一个规律,即在无限稀溶液中,每一种离子是独立移动的,不受其他离子的影响,每一种离子对电解质 Λ_m^{∞} 都有恒定的贡献。例如,所有氯化物 $\lambda_m^{\infty}(Cl^-)$ 都是相同的。则有

$$\Lambda_m^{\infty} = \nu_+\lambda_{m,+}^{\infty} + \nu_-\lambda_{m,-}^{\infty} \qquad (12-34)$$

式(12-34)称为 Kohlrausch 离子独立迁移定律。

离子独立迁移定律严格适用强电解质的无限稀溶液，对于弱电解质的无限稀溶液，$\alpha^{\infty}\neq 1$，所以式(12-34)不能严格成立，只能近似的适用。

根据离子独立迁移定律，在极稀的 HCl 溶液和极稀的 HAc 溶液中，氢离子的无限稀释摩尔电导率 $\lambda_m^{\infty}(H^+)$ 是相同的，也就是说，凡在一定的温度和一定的溶剂中，只要是极稀溶液，同一种离子的摩尔电导率有一定的数值，不论另一种离子是何种离子。表 12-2 列出了一些离子在无限稀释水溶液中的离子摩尔电导率。

表 12-2　25℃时在无限稀释的水溶液中正、负离子摩尔电导率

阳离子	$\dfrac{\lambda_{m,+}^{\infty}\times 10^4}{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$	阴离子	$\dfrac{\lambda_{m,-}^{\infty}\times 10^4}{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$
H^+	349.8	OH^-	198.3
Li^+	38.7	F^-	55.4
NH_4^+	73.4	Cl	76.4
Na^+	50.1	Br	78.1
K^+	73.5	I	76.8
Ag^+	61.9	HCO_3	44.5
Tl^+	74.7	CN	82
$1/2Mg^{2+}$	53.1	NO_3	71.4
$1/2Ca^{2+}$	59.5	HSO_4^-	52
$1/2Fe^{2+}$	54	ClO_3^-	64.6
$1/2Ni^{2+}$	53	ClO_4^-	67.4
$1/2Cu^{2+}$	53.6	MnO_4	61
$1/2Zn^{2+}$	52.8	HCOO	54.6
$1/2Ba^{2+}$	63.6	CH_3COO	40.9
$1/2Hg^{2+}$	63.6	$C_2H_5COO^-$	35.8
$1/2Pb^{2+}$	59.4	$1/2CO_3^{2}$	69.3
$1/3Al^{3+}$	63.0	$1/2SO_4^{2}$	79.8
$1/3Fe^{3+}$	68.4	$1/3PO_4^{3-}$	80
$1/3La^{3+}$	69.6	$1/3Fe(CN)_6^{3}$	101.0
		$1/4Fe(CN)_6^{4}$	110.5

由于弱电解质稀溶液的摩尔电导率与浓度的关系不服从式(12-7)，它们的无限稀释摩尔电导率不能用外推法得到。但可由离子独立移动定律间接计算。例如 HAc 的无限稀释摩尔电导率应为

$$
\begin{aligned}
\Lambda_m^{\infty}(HAc) &= \lambda_m^{\infty}(H^+)+\lambda_m^{\infty}(Ac^-)\\
&= \lambda_m^{\infty}(Na^+)+\lambda_m^{\infty}(Ac^-)+\lambda_m^{\infty}(H^+)+\lambda_m^{\infty}(Cl^-)-\lambda_m^{\infty}(Na^+)-\lambda_m^{\infty}(Cl^-)
\end{aligned}
$$

$$= \Lambda_m^{\infty}(NaAc) + \Lambda_m^{\infty}(HCl) - \Lambda_m^{\infty}(NaCl)$$

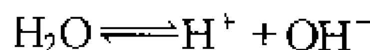
式中强电解质 NaAc、HCl 和 NaCl 的无限稀释摩尔电导率可用外推法求得。

12.2.4 电导测定的应用

电导测定不仅有助于了解电解质溶液的导电能力，而且还有许多其他应用。

12.2.4.1 检验水的纯度

普通蒸馏水的电导率 κ 约为 $1\times10^{-3}S\cdot m^{-1}$，重新蒸馏1～2次的蒸馏水和去离子水的 κ 值可小于 $1\times10^{-4}S\cdot m^{-1}$。由于水本身有微弱的离解



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

虽经反复蒸馏，仍有一定的电导。理论计算纯水的 κ 应为 $5.5\times10^{-6}S\cdot m^{-1}$。有时需要高纯度的水，即所谓"电导水"。要求水的 κ 值在 $1\times10^{-4}S\cdot m^{-1}$ 以下。所以我们只要测定水的电导 κ 就可知道其纯度是否附合要求。

12.2.4.2 计算弱电解质的电离度和离解常数

对于弱电解质(即潜在电解质)，浓度为 c 时，摩尔电导率为 Λ_m，由于部分解离，有其电离度 α。当弱电解质完全离解时，摩尔电导率为 Λ'_m。则有

$$\Lambda_m = \alpha\Lambda'_m \tag{12-35}$$

式(12－35)称为奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)冲淡定律。对于弱电解质溶液在无限稀释时，近似地认为

$$\Lambda_m^{\infty} = \Lambda'_m$$

则有

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}} = \frac{\Lambda_m}{\nu_+\lambda_{m,+}^{\infty} + \nu_-\lambda_{m,-}^{\infty}} \tag{12-36}$$

实验测得 Λ_m，从表册数据查得 $\lambda_{m,+}^{\infty}$、$\lambda_{m,-}^{\infty}$，或从离子独立移动定律即可求得弱电解质的电离度 α。Ostwald 因对电化学、化学反应动力学催化研究的杰出成就而获1909年诺贝尔化学奖。

例12－1 25℃时将电导率为 $0.141\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ 的 KCl 溶液装入一电导池中，测得其电阻为 525Ω。在同一电导池中装入 $0.1mol\cdot dm^{-3}$ 的 NH_4OH 溶液，测得其电阻为 $2\,030\Omega$。计算 NH_4OH 的电离度 α 及电离常数 K。已知 $\lambda_m^{\infty}(NH_4^+) = 73.4\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\lambda_m^{\infty}(OH^-) = 198.0\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

解 电导池常数为

$$\frac{l}{A} = \kappa(KCl)\cdot R = 0.141\times525 = 74.025(m^{-1})$$

NH_4OH 溶液的电导率为

$$\kappa=\frac{l}{A}\cdot\frac{1}{R}=74.025\times\frac{1}{2\,030}=0.036\,47(\Omega^{-1}\cdot m^{-1})$$

NH_4OH 溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_m=\kappa\cdot\frac{10^{-3}}{c}=0.036\,47\times\frac{10^{-3}}{0.1}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=3.647\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(NH_4OH)=\lambda_m^\infty(NH_4^+)+\lambda_m^\infty(OH^-)$$
$$=(73.4+198.0)\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=271.4\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}=\frac{3.647\times10^{-4}}{271.4\times10^{-4}}=0.013\,44$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$t=0$　　$0.1mol\cdot dm^{-3}$　　0　　0

$t=$平衡　　$0.1(1-\alpha)mol\cdot dm^{-3}$　　$0.1\alpha mol\cdot dm^{-3}$　　$0.1\alpha mol\cdot dm^{-3}$

$$K_c=\frac{0.1mol\cdot dm^{-3}\alpha^2}{1-\alpha}=\frac{0.1mol\cdot dm^{-3}\times0.013\,44^2}{1-0.013\,44}=1.831\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$$

12.2.4.3　测定难溶盐的溶解度和溶度积

一些难溶盐例如 $BaSO_4$、AgCl 等,在水中溶解度很小,其浓度很难用普通方法测定,但可用电导法测定。

由式(12-6)可得这些盐在水中的溶解度与摩尔电导率的关系为

$$c=\kappa/\Lambda_m \tag{12-37}$$

由于溶解度很小,故可近似认为摩尔电导率即为无限稀释时的摩尔电导率,由式(12-34)可得

$$\Lambda_m\approx\Lambda_m^\infty(M_{\nu_+}X_{\nu_-})=\nu_+\lambda_m^\infty(M^{z+})+\nu_-\lambda_m^\infty(X^{z-}) \tag{12-38}$$

此外,考虑到所用水也有电导,故难溶盐对电导率的贡献应是实验测得的电导率减去同温度下所用水的电导率,即

$$\kappa=\kappa_{实验}-\kappa_{水} \tag{12-39}$$

将式(12-38)和式(12-39)代入式(12-37),即得难溶盐在水中的溶解度

$$c(M_{\nu_+}X_{\nu_-})=\frac{\kappa_{实验}-\kappa_{水}}{\nu_+\lambda_m^\infty(M^{z+})+\nu_-\lambda_m^\infty(X^{z-})} \tag{12-40}$$

于是,对于 1-1 价型的难溶盐,其溶度积

$$K_{sp}=c_+\cdot c_-=c^2 \tag{12-41}$$

对于其他价型的难溶盐

$$K_{sp}=(c_{M^{z+}}^{\nu_+})(c_{X^{z-}}^{\nu_-})=(\nu_+c)^{\nu_+}(\nu_-c)^{\nu_-} \qquad (12-42)$$

例 12-2 在25℃时,测得氯化银饱和溶液的电导率为$3.41\times10^{-4}S\cdot m^{-1}$,而在同温度下所用水的电导率为$1.60\times10^{-4}S\cdot m^{-1}$。应用表12-2中离子摩尔电导率的数值计算氯化银的溶度积。

解 根据式(12-40),氯化银在水中的溶解度为

$$c=\frac{\kappa_{实验}-\kappa_{水}}{\nu_+\lambda_m^\infty(Ag^+)+\nu_-\lambda_m^\infty(Cl^-)}$$

$$=\frac{3.41\times10^{-4}-1.60\times10^{-4}}{0.006\ 19+0.007\ 6}mol\cdot m^{-3}$$

$$=1.31\times10^{-2}mol\cdot m^{-3} \quad 即 \quad 1.31\times10^{-5}mol\cdot dm^{-3}$$

因此$K_{sp}=c_{Ag^+}\cdot c_{Cl^-}=c^2=(1.31\times10^{-5}mol\cdot dm^{-3})^2=1.72\times10^{-10}(mol\cdot dm^{-3})^2$。

12.2.4.4 电导滴定

利用滴定过程中溶液电导变化的转折来确定滴定终点称为电导滴定。当溶液混浊或有颜色而不能应用指示剂时,这个方法就显得有用。例如,用NaOH滴定HCl时,溶液电导很大的H^+被电导较小的Na^+代替,因此溶液的电导随着NaOH溶液的加入而减小。当HCl被中和后,再加入NaOH,则等于单纯增加溶液中的Na^+及OH^-,且由于OH^-的电导也很大,所以溶液的电导骤增。如果将电导与所加NaOH溶液的体积作图,则可得AB和BC两条直线,它们的交点就是等当点,如图12-8所示。

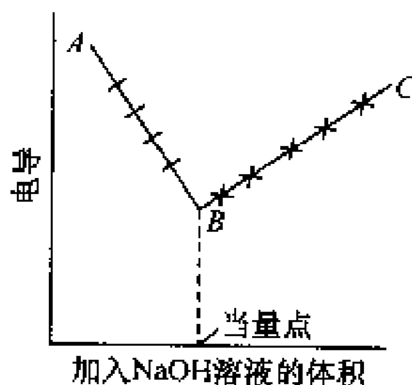


图12-8 强酸强碱的电导滴定

除上述应用外,电导测定还可用来求水的离子积常数,离子对的形成常数,液体接界电势等。在化学反应动力学研究中,也常测定反应体系的电导随时间的变化数据来建立反应的动力学方程式。

12.3 原 电 池

Galvanic电池称为原电池或简称为电池,它是物理变化或化学变化的自由能变化直接转换为电能的装置。这一部分主要讨论电池的图式表示,电池电动势产生机理,电池电动势与反应物及产物活度的关系,以及电池电动势测定的某些应用等。

12.3.1 电池的图解式

Daniel电池是Galvanic电池中的一种,如图12-9所示。在此电池中有一块

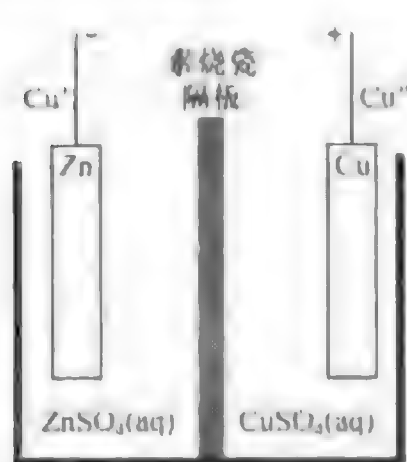


图 12-9　Daniel 电池

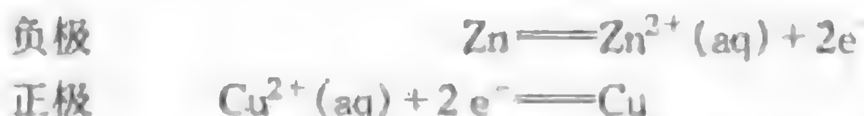
多孔性隔板，它将插有 Zn 棒的 $ZnSO_4$ 水溶液与插有 Cu 棒的 $CuSO_4$ 水溶液分隔开，这样可以防止两种溶液在通过电流时彼此混合，但是多孔性隔板可以容许离子自由通过。Zn 棒和 Cu 棒作为电池的两个电极，它们分别与作为电池两端的 Cu' 和 Cu''接触。根据 IUPAC 1953 年"斯德哥尔摩协约(Stockholm Conventions)"，Galvanic 电池是用图式来表示的。例如 Daniel 电池可表示为



$$Cu'|Zn|ZnSO_4(aq)\,\vdots\,CuSO_4(aq)|Cu \qquad (12-43)$$

单根垂线(|)用来表示相的界面；单根虚垂线(⋮)用来表示可(熔)混液体之间的接界，双重虚线(⁞⁞)用来表示假设液接电势已经消除的液体之间的接界；逗号表示两种物质处于同一相中。有时 Cu' 端在图解式中被略写掉。$ZnSO_4$ 和 $CuSO_4$ 浓度写在括号内。此外还规定：

(1) 电池图式中左边电极是负极，在左边电极上发生氧化反应；右边电极是正极，发生还原反应；电池反应是两电极反应之和。图式(12-43)电极反应和电池反应表示如下



负极　　$Zn \!=\!=\!= Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

正极　　$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \!=\!=\!= Cu$



电池反应　　$Zn + Cu^{2+}(aq) \!=\!=\!= Zn^{2+}(aq) + Cu$

若指明为放电反应，则用单箭头"⟶"表示，若未指明为放电反应，则用"═══"或"⇌"均可。

(2) 电池电动势 E 为

$$E = \phi_R - \phi_L \qquad (12-44)$$

式中 ϕ_R 和 ϕ_L 分别代表电池图解式中右边和左边两端上的开路电势。电池电动势是通过电池外电路的电流为零时的电势差之极限值，SI 单位为伏特(V)。

12.3.2　电池电动势产生的机理

在电池的构造中包括金属-溶液、金属-金属、两种电解质溶液之间的两相界面，因而就有界面电势差，电池电动势就是这些界面电势差之和。

12.3.2.1　电极电势

一般电极都是由金属构成的。当一个金属棒 M 插入含有其离子 M^{z+} 的溶液中后，可能产生两种不同情况，这取决于溶液和金属的性质和浓度。若金属的晶格能较小，而金属离子的水化能较大时，离子就容易脱离金属晶格而进入溶液，把电子留在金属上而使金属带负电荷，由于静电吸引，进入溶液中的正离子大部分在金

属电极表面附近运动。这样，在两相界面上电极带负电，溶液带正电。溶液带正电后，对金属离子产生排斥作用，阻碍了金属的继续溶解，已进入溶液中的正离子还可再沉积到金属表面上，当达到动态平衡时，



$$M \rightleftharpoons M^{z+} + ze^-$$

就形成如图 12－10 所示的双电层结构，例如 $Zn|Zn^{2+}(aq)$。双电层是由两部分组成，贴近界面的是紧密层，扩散在溶液中的是扩散层，紧密层（图中虚线）的厚度一般在 $10^{-10} \sim 10^{-6}$m 之间。由于形成双电层，在电极与溶液间就产生电势差 $\Delta\phi$，称为电极电势。

另一种情况是，离子在水溶液中的水化能小于它在金属中的晶格能。平衡时，过剩的正离子沉积在电极上，使金属带正电，溶液中有电荷数量相当的负离子，两者形成双电层，例如 $Cu|Cu^{2+}(aq)$。

电极与溶液间产生界面电势差，还有其他复杂的原因，例如，电极表面因吸附表面活性粒子、有机分子等，也会形成双电层，产生电势差。

总之，这类界面上的电势差主要是由电化学作用引起的。它是电池电动势的主要贡献者。

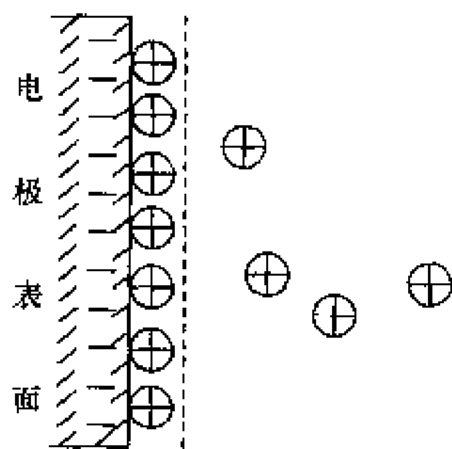


图 12－10 双电层结构

12.3.2.2 接触电势

接触电势发生在两种不同的接界处，例如 $Cu'|Zn$。这是因为不同金属的电子逸出功不同，故在接触时相互逸入的电子数不相等，缺少电子的一面带正电，过剩的一面带负电，在接触界面上就形成双电层结构，由此产生的电势差称为接触电势。这类界面上的电势差是由物理作用引起的，它通常很小，一般情况下可以略去。

12.3.3.3 液体接界电势

在两种含有不同溶质的溶液界面上，或在溶质相同但浓度不同的溶液界面上，由于离子的电迁移率不同，存在着微小的电势差，称为液体接界电势或称扩散电势，它的大小一般不超过 0.03V。图 12－11(a)表示由两种浓度相同而电解质不同的溶液间产生的液接电势。图中虚线表示让离子迁移通过的多孔隔膜，隔膜左方是 $0.1mol \cdot dm^{-3}$的盐酸溶液，右方是 $0.1mol \cdot dm^{-3}$KCl 溶液。在界面上 H^+ 自左向右迁移，K^+ 自右向左迁移。由于 H^+迁移速度要比 K^+ 快得多，使右边有过剩正电荷，左边有过剩负电荷，这种过剩电荷的产生将使 H^+迁移减慢，使 K^+迁移速度加快。当两种离子迁移速度相等时，界面上形成稳定的双电层结构，这时的电势差称为液接电势。类似的情况对于浓度不同的同种电解质溶液的界面上也存在，如

图 12 - 11(b)所示。不同点在于此时由于溶液两边浓度不同,扩散自左向右单向进行,界面上的双电层结构是由于 H^+ 离子的迁移速度比 Cl^- 离子快得多所致。

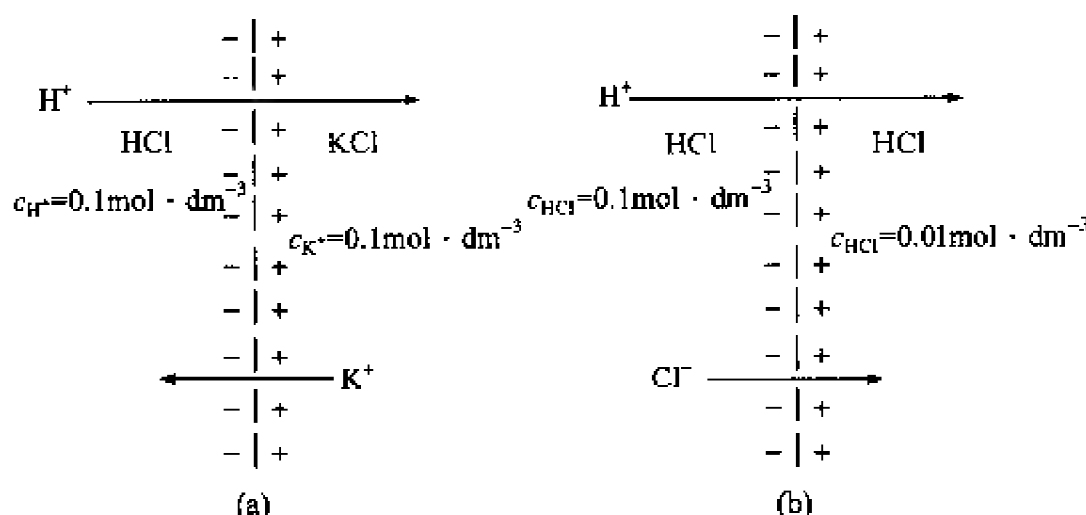


图 12 - 11　液体接界电势

(a) 不同电解质;(b) 不同浓度

由于离子迁移(扩散)是不可逆过程,界面上的双电层是稳定态而不是热力学平衡态,在实验测定时难以获得重复性数据。人们总是力图消除液接电势。消除的方法有两种:一是避免使用有液接电势的原电池,但此办法并非任何情况都能实现;二是使用盐桥,使两种溶液不直接接触。通常盐桥是一个装有饱和 KCl 或 NH_4NO_3 溶液的 U 形玻璃管,为防止溶液倒出,可冻结在琼脂制备的冻胶中。高浓度的 KCl 的 K^+ 和 Cl^- 向两侧溶液迁移,由于 K^+ 和 Cl^- 迁移速率相近,因此盐桥能把液接电势减小到 1 或 2mV,一般可忽略不计。盐桥的表示符号为"⁞⁞"。例如 Daniel 电池,如使用盐桥,则表示为



$$\mathrm{Cu}|'\mathrm{Zn}|\mathrm{ZnSO_4(aq)} \,⁞⁞\, \mathrm{CuSO_4(aq)}|\mathrm{Cu}$$

电池电动势是上述三部分电势差之和。对 Daniel 电池,式(12 - 43)的电动势 E 为

$$\begin{aligned} E &= [\phi(\mathrm{Cu}) - \phi(\mathrm{CuSO_4,aq})] + [\phi(\mathrm{CuSO_4,aq}) - \phi(\mathrm{ZnSO_4,aq})] \\ &\quad + [\phi(\mathrm{ZnSO_4,aq}) - \phi(\mathrm{Zn})] + [\phi(\mathrm{Zn}) - \phi(\mathrm{Cu})] \\ &= \phi_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} + \Delta\phi_{液接} + \phi_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} + \Delta\phi_{接触} \end{aligned}$$

$\Delta\phi_{接触}$通常很小,可忽略不计,用盐桥可基本消除 $\Delta\phi_{液接}$。则有

$$E = \phi_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} - \phi_{\mathrm{Zn/Zn^{2+}}} = \phi_R - \phi_L$$

12.3.3　原电池的分类

根据组成电池的电极反应的性质,可将电池分成三种主要类型。

12.3.3.1　物理电池

物理电池是由具有相同电极反应的两个化学上等同的电极所组成,但两电极

的物理性质不同，在给定条件下，通常有一个电极比较稳定，另一个电极则处于较不稳定的状态。电能的来源就是电极从较不稳定的状态转变到比较稳定的状态时自由能变化。它包括重力电池和同素异形电池。

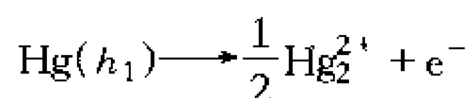
1. 重力电池

通常这些电池是由同样金属制成的两个高度不同的液体电极组成的。电极浸在给定金属的盐溶液中。具有高度为 h_1 和 $h_2(h_1>h_2)$ 并浸入汞盐 HgA 溶液的两个汞电极组成的电池是这种类型的一个电池，可表示为



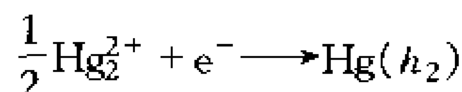
$$\mathrm{Hg}(h_1)|\mathrm{HgA}|\mathrm{Hg}(h_2)$$

较高的(h_1)电极具有较大的自由能，因此它溶解生成汞离子



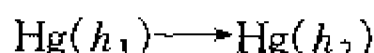
$$\mathrm{Hg}(h_1) \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Hg}_2^{2+} + \mathrm{e}^-$$

而在右边的电极上，汞离子放电，金属汞沉积



$$\frac{1}{2}\mathrm{Hg}_2^{2+} + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Hg}(h_2)$$

因此，电池中的全部过程是汞从较高电极转移到较低电极



$$\mathrm{Hg}(h_1) \longrightarrow \mathrm{Hg}(h_2)$$

这种自发过程一直进行到两个电极的高度相等为止。因此，重力电池是由于电极重力不同而产生的机械能转变为电能的电化学体系，这种转变是由于其中发生电化学反应的结果。通常这类电池的电动势是很小的。例如，对汞来说，电极高度差 $\Delta h = 100\mathrm{cm}$ 时，电动势仅约为 $20\times10^{-6}\mathrm{V}$。

2. 同素异形电池

在这类电池中，电极材料是同一金属的两个变体(M_α 和 M_β)，浸在该金属离子导体化合物的溶液(或熔融盐)中。在给定温度下(除两种变体平衡共存的相变温度外)，只有一种变体对于给定金属来说是稳定的，而另一种变体则处于介稳状态。一个由介稳状态金属(如 M_β)制成的电极将具有较大的自由能，起负极作用



$$M_\beta \longrightarrow M^{z+} + z\mathrm{e}^-$$

在由稳定的 α 变体制备的电极上，金属离子放电



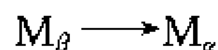
$$M^{z+} + z\mathrm{e}^- \longrightarrow M_\alpha$$

因此，在电池



$$M_\beta|\mathrm{MA}|M_\alpha$$

中进行的全部反应是金属从介稳状态转变为稳定变体



$$M_\beta \longrightarrow M_\alpha$$

同素异形电池的电动势通常是很小的，然而在某些电化学反应中，例如在腐蚀过程中，还是应该加以考虑。

12.3.3.2 浓差电池

浓差电池分为两类:第一类浓差电池和第二类浓差电池。

1. 第一类浓差电池

第一类浓差电池又称为电极浓差电池,它是由化学性质相同而活度不同的两个电极组成的,两个电极都浸在相同的溶液中。汞齐电池提供了第一类浓差电池的一个典型例子,其中两个电极的差别仅仅在于溶解在汞齐中的金属活度不同



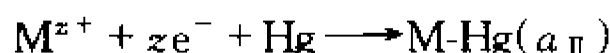
$$\text{M-Hg}(a_{\text{I}})|\text{MA}|\text{M-Hg}(a_{\text{II}})$$

如果 $a_{\text{I}} > a_{\text{II}}$,则左边电极上的金属溶解



$$\text{M-Hg}(a_{\text{I}}) \longrightarrow \text{M}^{z+} + z\text{e}^- + \text{Hg}$$

在右边电极发生同样反应,但方向相反



$$\text{M}^{z+} + z\text{e}^- + \text{Hg} \longrightarrow \text{M-Hg}(a_{\text{II}})$$

电池全部过程就在于金属从浓汞剂转移到稀汞剂



$$\text{M-Hg}(a_{\text{I}}) \longrightarrow \text{M-Hg}(a_{\text{II}}) \qquad (12-45)$$

2. 第二类浓差电池

第二类浓差电池又称为电解质浓差电池。这类电池是由两个相同电极浸到活度不同的相同电解质溶液中所组成的。根据电极对什么离子可逆第二类浓差电池可分为阳离子浓差电池,如



$$\text{K-Hg}|\text{KCl}(a_{\text{I}})|\text{KCl}(a_{\text{II}})|\text{K-Hg}$$

和阴离子浓差电池,如



$$\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl}(a_{\text{I}})|\text{HCl}(a_{\text{II}})|\text{AgCl}|\text{Hg}$$

在这类电池中,产生电动势的过程就是电解质从浓溶液向稀溶液转移的过程。

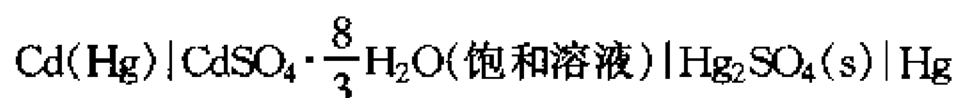
12.3.3.3 化学电池

化学反应的自由能变化是化学电池电动势的来源它又可分为:

1. 简单化学电池

在简单化学电池中,一个电极对电解质阳离子可逆,另一个电极对电解质阴离子可逆。

简单化学电池的一个典型例子是标准 Weston 电池



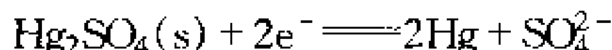
$$\text{Cd(Hg)}|\text{CdSO}_4\cdot\frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{饱和溶液})|\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})|\text{Hg}$$

左边电极是对镉离子可逆的



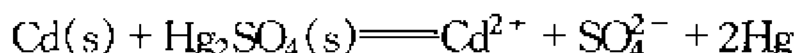
$$\text{Cd(s)} \Longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$$

而右边电极则对硫酸根离子可逆



$$Hg_2SO_4(s)+2e^- = 2Hg+SO_4^{2-}$$

电池总反应为



$$Cd(s)+Hg_2SO_4(s) = Cd^{2+}+SO_4^{2-}+2Hg$$

此电池可逆性好，电动势十分稳定，温度系数小

$$E_t = \{1.018\,646-[40.6(t-20)+0.95(t-20)^2-0.01(t-20)^3]\times 10^{-6}\}\,\mathrm{V} \quad (12-46)$$

常作为标准电池，应用于电池电动势测定。

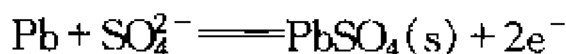
简单化学电池的另一个例子是铅蓄电池，或称酸性蓄电池。



$$Pb|PbSO_4(s)|H_2SO_4(aq)|PbO_2(s)|Pb$$

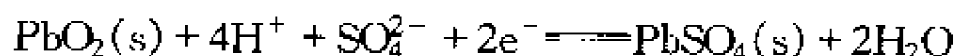
该电池由两个电极所组成：一个是铅-硫酸铅电极，这个电极是对硫酸根离子可逆；另一个是铅-二氧化铅电极，对氢氧离子可逆，因而也是对氢离子可逆。在电池中发生的反应可表示如下：

(1) 在铅-硫酸铅电极上



$$Pb+SO_4^{2-} = PbSO_4(s)+2e^-$$

(2) 在铅-二氧化铅电极上



$$PbO_2(s)+4H^++SO_4^{2-}+2e^- = PbSO_4(s)+2H_2O$$

(3) 电池总反应



$$Pb+PbO_2(s)+4H^++2SO_4^{2-} = 2PbSO_4(s)+2H_2O$$

铅蓄电池是1859年由Planté根据Jakobi提出的想法设计的。后来，在20世纪又设计了碱性蓄电池，也就是镍-铁电池(Edison)、镍-镉电池(Jungner)和银-锌电池(André)。

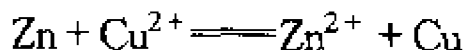
2. 复杂化学电池

复杂化学电池是不遵守简单化学电池条件的。Daniel电池就是复杂化学电池的一例。Daniel电池可以图式表示为



$$Zn|ZnSO_4(aq)\,\vdots\,CuSO_4(aq)|Cu$$

电池反应为

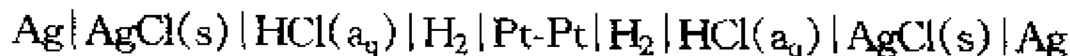


$$Zn+Cu^{2+} = Zn^{2+}+Cu$$

左边的电极是负极，对锌离子可逆；右边电极是正极，对铜离子可逆。

3. 双重化学电池

在双重化学电池中，两个具有不同电解质活度的相同简单电池有一个公共的电极联结成为一个电池。例如，两个由银-氯化银电极和氢电极组成的简单电池可以联结成具有公共氢电极的双重电池



$$Ag|AgCl(s)|HCl(a_q)|H_2|Pt\text{-}Pt|H_2|HCl(a_q)|AgCl(s)|Ag$$

12.3.4 可逆电池

12.3.4.1 可逆电池和不可逆电池

1. 可逆电池

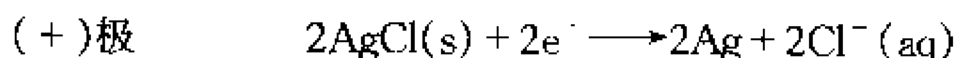
在电化学中研究可逆电池是十分重要的，因为它一方面能揭示一个反应的化学能转变为电能的最高限度是多少，另一方面可利用可逆电池电动势的实验测定来研究热力学问题。可逆电池必须满足下列条件：

(1) 电极反应和电池反应必须可以正、逆两个方向进行。

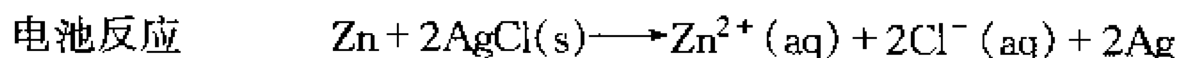
(2) 通过电极的电流必须无限小，电极反应是在接近电化学平衡条件下进行的。这要求电极上正、逆向反应足够快。此外电池中所进行的其他过程也必须可逆。电池可逆放电时所放出的电能恰好等于充电时所需的电能，没有任何能量损失。例如，电池 $Zn|ZnCl_2(aq)|AgCl(s)|Ag$ 与外电源并联，当电池电动势稍大于外电压时，电池可逆放电反应为



(−)极　$Zn \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e$



(+)极　$2AgCl(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag + 2Cl^-(aq)$

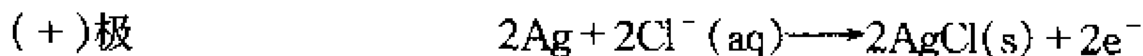


电池反应　$Zn + 2AgCl(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2Ag$

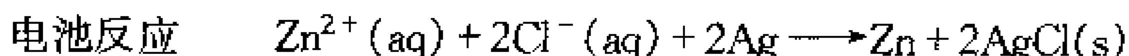
当外电压稍大于电池电动势时，对电池可逆充电



(−)极　$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn$



(+)极　$2Ag + 2Cl^-(aq) \longrightarrow 2AgCl(s) + 2e^-$



电池反应　$Zn^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2Ag \longrightarrow Zn + 2AgCl(s)$

可见可逆充电时电池反应是可逆放电时的逆反应。

2. 不可逆电池

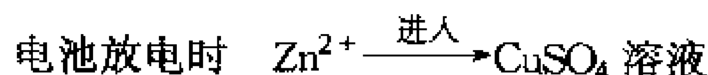
不满足上述任一条件的为不可逆电池。有下列任一情况者即为不可逆电池。

(1) 有一个有限电流通过电极。

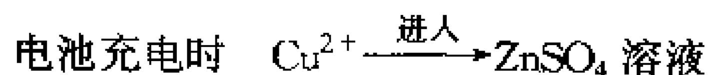
(2) 放电与充电时，电池反应不同。

(3) 其他过程为不可逆过程，例如离子扩散过程为不可逆过程。

例如，Daniel 电池是不可逆电池。其电极反应和电池反应都可以可逆地进行，但液体接界处有不可逆的离子迁移：



电池放电时　$Zn^{2+} \xrightarrow{\text{进入}} CuSO_4$ 溶液



电池充电时　$Cu^{2+} \xrightarrow{\text{进入}} ZnSO_4$ 溶液

两液体界面上这两个迁移过程互不可逆，故电池反应是不可逆的。严格地说，凡有两个不同电解质溶液接界的电池都是热力学不可逆的。但两溶液中插入盐桥时，

可以近似地当作可逆电池处理。我们在此仅讨论可逆电池。

12.3.4.2 可逆电池的热力学

1. 可逆电池电动势的 Nernst 公式

可逆电池电动势是指电池开路时两端的电势差。可根据电化学反应体系的电化学势判据推导出可逆电池电动势与电池化学反应中物种的活度的定量关系。

在电化学体系的 β 相中物质粒子 B 的电化学势 $\tilde{\mu}_B^\beta$(electrochemical potential)定义为

$$\tilde{\mu}_B^\beta \equiv \mu_B^\beta + z_B F \phi^\beta \qquad (12-47)$$

式中 z_B 是物质粒子 B 的电荷数,是一没有单位的纯数。z_BF 是物质粒子 B 的摩尔电荷,单位是 $C \cdot mol^{-1}$。ϕ 是物质粒子所在 β 相的电势。μ_B^β 是 β 相中物质粒子 B 的化学势。当 $\phi^\beta = 0$ 时,$\tilde{\mu}_B^\beta = \mu_B^\beta$。对于不带电的物质粒子 B 来说,$z_B = 0$,所以 $\tilde{\mu}_B^\beta = \mu_B^\beta$。

对于电化学体系中的多相化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B \qquad (12-48)$$

电化学平衡条件为

$$\sum \nu_B \tilde{\mu}_B = 0 \qquad (12-49)$$

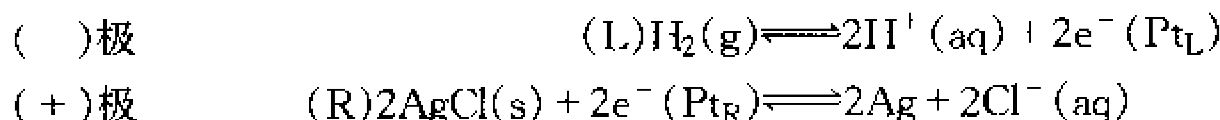
式中每一个 $\tilde{\mu}_B$ 都含有物质 B 所在相的电势,而且各相电势是不相等的。若参加反应的所有带电物质都处在同一相(例如 β 相)中,则根据式(12-49)有

$$\sum_B \nu_B(\mu_B^\beta + z_B F \phi^\beta) = 0$$

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\beta + F\phi^\beta \sum_B \nu_B z_B = 0 \qquad (12-50)$$

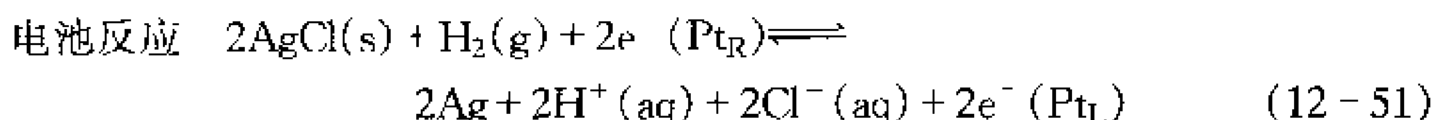
在电化学反应中,总电荷应该保持不变,即 $\sum_B \nu_B z_B = 0$。则式(12-49)就变为 $\sum_B \nu_B \mu_B^\beta = 0$。这就是说,当所有参加反应的带电物质都处于同一相时,ϕ^β 就不起作用了,电化学反应的平衡条件与一般化学反应平衡条件相同。所以通常在讨论电解质溶液中的化学势和化学平衡时,可以不引出电化学势的概念。但在电池反应体系中,带电物质粒子处于不同的相,而且各相的电势 ϕ 是不相等的,因此必须应用电化学势概念,才能使概念清楚。

设有一可逆电池 $Pt_L | H_2(g) | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag | Pt_R$,下标 L、R 分别表示电池的左、右端。电极反应和电池反应为



(−)极　　$(L)H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^-(Pt_L)$

(+)极　　$(R)2AgCl(s) + 2e^-(Pt_R) \rightleftharpoons 2Ag + 2Cl^-(aq)$



电池反应　$2AgCl(s) + H_2(g) + 2e^-(Pt_R) \rightleftharpoons$

$$2Ag + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq) + 2e^-(Pt_L) \qquad (12-51)$$

由于是可逆电池,外电路电流接近零,即电池两端处于开路状态,电子不能从 Pt(L)流到 Pt(R),所以,电子包含在电池反应中。式(12-51)称为可逆电池的电化学反应,以区别于可逆电池的化学反应



$$2AgCl(s) + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag + 2HCl(aq)$$

对于上述开路可逆电池的电化学反应式(12-51),在电化学平衡时应有平衡条件式(12-49)。将电子的电化学势 $\tilde{\mu}_e$ 从求和号中分出,则有

$$\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-} + \sum_{B \neq e}{}' \nu_B \tilde{\mu}_B = 0 \qquad (12-52)$$

式中 $\sum_{B \neq e^-}{}' \nu_B \tilde{\mu}_B$ 表示除电子以外的其他组分求和。

求 $\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-}$

对电池电化学反应式(12-51)应有

$$\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-} = z\tilde{\mu}(e^-, Pt_L) - z\tilde{\mu}(e^-, Pt_R) \qquad (12-53)$$

式中 z 代表电池反应的电荷数,即电池电化学反应中所含的电子数[例如式(12-51)中,$z=2$],它是一个无因次的正数。根据式(12-47),电子的电化学势为

$$\tilde{\mu}^\beta_{e^-} = \mu^\beta_{e^-} + z^\beta_{e^-} F\phi^\beta = \mu^\beta_{e^-} - F\phi^\beta \qquad (12-54)$$

式中 z_{e^-} 为电子电荷数 $z_{e^-} = -1$。将式(12-54)代入式(12-53)得

$$\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-} = z[\mu(e^-, Pt_L) - \mu(e^-, Pt_R)] + zF(\phi_R - \phi_L) \qquad (12-55)$$

因为电池左、右两端的化学组成、物理状态相同,所以

$$\mu(e^-, Pt_L) = \mu(e^-, Pt_R) \qquad (12-56)$$

式(12-56)正是要求可逆电池两端导电材料相同的原因。将式(12-56)代入式(12-55)得

$$\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-} = zF(\phi_R - \phi_L) \qquad (12-57)$$

根据规定,可逆电池电动势 $E = \phi_R - \phi_L$,则得到

$$\sum_{e^-} \nu_{e^-} \tilde{\mu}_{e^-} = zFE \qquad (12-58)$$

求 $\sum_{B}{}' \nu_B \tilde{\mu}_B$

对于可逆电池电化学反应式(12－51)，不带电物质粒子 $AgCl(s)$、Ag、$H_2(g)$，因 $z_B=0$，所以 $\tilde{\mu}_B=\mu_B$。而对于离子 H^+，Cl^-，由于是可逆电池，不允许有两种液体的接界(严格地说，凡是具有两种溶液接界的电池都是不可逆电池)，所有离子都在同一相中(例如在 HCl 溶液中)。所以离子的电化学势与化学势相等。则对可逆电池的电化学反应应有

$$\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\tilde{\mu}_B=\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\mu_B \tag{12-59}$$

将式(12－58)，式(12－59)代入式(12－53)得

$$\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\mu_B=-zFE \tag{12-60}$$

式中 $\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\mu_B$ 是除电子以外的(即不考虑电功情况下)电池反应中纯化学反应在一定 T、p、组成条件下的各组分化学势之和。

Nernst 公式

将物质 B 的化学势表达式

$$\mu_B=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln a_B$$

代入式(12－60)得

$$\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\mu_B=\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\mu_B^\ominus+RT\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\ln a_B=-zFE$$

$$=\Delta_rG_m^\ominus(T)+RT\ln\left(\prod_{B\neq e^-}a_B^{\nu_B}\right)$$

$$E=-\frac{\Delta_rG_m^\ominus(T)}{zF}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_{B\neq e^-}a_B^{\nu_B} \tag{12-61}$$

定义

$$-\frac{\Delta_rG_m^\ominus(T)}{zF}\equiv E^\ominus \tag{12-62}$$

$E^\ominus$ 称为电池的标准电动势。将式(12－62)代入式(12－61)得

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln\left[\prod_{B\neq e^-}a_B^{\nu_B}\right] \tag{12-63}$$

式(12－63)就是可逆电池电动势的 Nernst 公式。

2．由可逆电池电动势计算电池化学反应的热力学函数

1) 求 $\left(\frac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,p}$(或 $\Delta_rG_m^\infty$)

根据第 8 章 8.1，式(12－60)中的 $\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\mu_B$ 就是化学反应等温方程式中的势函数 $\left(\frac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,p}$。则有

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{B\neq e^-}{}'\nu_B\mu_B=-zFE \tag{12-64}$$

从式(12-64)可看出,某一有限量的化学反应体系在指定温度、压力、组成条件下欲求势函数$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$,可将此反应设计成可逆电池中的电池反应,测出可逆电池 E,即可求得$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$。求得的势函数$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$还可理解为在指定温度、压力、组成下的无限大量的化学反应体系中,反应进度进行了 $\Delta\xi=1$mol 时反应体系吉布斯自由能的变化值 $\Delta_r G_m^{\infty}$,通常用 ΔG 表示

$$\Delta G=\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\Delta_r G_m^{\infty}=-zFE \tag{12-65}$$

前已述及,式(12-64)中的 $\sum_{B\neq e}{}'\nu_B\mu_B$ 是除电子以外的,即不考虑电功的。所以从式(12-65)求得的 ΔG 是电池反应中不考虑电功,没有电子参加的化学反应的 ΔG。亦即 $W'=0$ 情况下化学反应的 ΔG。仅仅在数值上,它与将此反应设计成可逆电池时的电动势 E 之间存在着式(12-65)的关系。所以电池中化学反应的判据仍为

$$\Delta G=\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=-zFE\leqslant 0 \tag{12-66}$$

式(12-66)仍然满足恒温、恒压、$W'=0$ 的适用条件。若可逆电池电动势 $E>0$,则 $\Delta G<0$,表示此化学反应体系能发生一个按电池反应方向进行的反应,即具有自发地由化学能转变为电能的能力。若 $E<0$,则 $\Delta G>0$,表示此化学反应体系不能发生一个按电池反应方向进行的反应,但能发生一个按电池反应方向逆向进行的反应。若 $E=0$,表明此化学反应体系已达平衡,没有将化学能转变为电能的能力。

E 和 $E^{\ominus}$ 是强度性质,而且与电池反应计量方程的写法无关。$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ 也是强度性质,但与电池反应的计量方程有关。

例如有一电池　　$Pt_L|H_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag$

电池反应写法(1)　　$2AgCl(s)+H_2(g)\rightleftharpoons 2Ag+2HCl(aq)$

$$\begin{aligned}E&=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{(\alpha_{Ag})^2(\alpha_{HCl})^2}{(\alpha_{H_2})(\alpha_{AgCl})^2}\\&=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{(\alpha_{HCl})^2}{p_{H_2}}\\&=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{\alpha_{HCl}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\end{aligned}$$

$$\Delta G_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -2FE$$

电池反应写法(2) $\quad AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightleftharpoons Ag + HCl(aq)$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{HCl}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\Delta G_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -FE = \frac{1}{2}\Delta G_1$$

所以在计算电池反应的热力学函数时,必须指明电池反应的计量方程。

2) 从电动势 E 及其温度系数求反应的 ΔH 和 ΔS

根据 Gibbs-Helmholtz 公式

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S \tag{12-67}$$

将式(12-65)代入式(12-67)得

$$\Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{12-68}$$

将 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus}$ 代入式(12-67)得

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = zF\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p \tag{12-69}$$

式中 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 称为电池的温度系数,可从实验上测定。根据 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ 得

$$\Delta H = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{12-70}$$

同理有

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus} + zFT\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p \tag{12-71}$$

用式(12-68)和式(12-70)求得的 ΔS 和 ΔH 其物理意义是:指定温度、压力、组成条件下无限大量的电池的化学反应体系中,反应进度进行 $\Delta\xi = 1\text{mol}$ 时体系的熵变或焓变。由于电动势能够测得很准确,故从式(12-70)所得到的 ΔH 比用化学方法得到的 ΔH 值还要可靠。

3) 求电池的热效应

可逆电池在开路情况下,即 $W'=0$ 的情况下,电池中化学反应的热效应为

$$Q_p=\Delta H=Q_R=-zFE+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

可逆电池在 $W'=-zFE(W'\neq 0)$ 情况下可逆放电,电池中化学反应的热效应 Q_R 为

$$Q_R=T\Delta S=zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=\Delta H+zFE \tag{12-72}$$

可见,此时 $Q_R\neq\Delta H$。若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p>0$,则 $Q_R>0$,说明电池恒温恒压可逆放电是吸热反应。若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=0$,则 $Q_R=0$。若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p<0$,则 $Q_R<0$,说明电池在恒温、恒压可逆放电是放热反应。

若电池在电压 V 下恒温、恒压不可逆放电,则热效应为 Q_{IR}。根据 $\Delta U=Q_{IR}+(W+W')=Q_{IR}+(-p\Delta V-zFV)$,则有

$$\Delta H=Q_{IR}-zFV \tag{12-73}$$

ΔH 是状态函数,若始、末态相同,不可逆放电的焓变与可逆放电的焓变是相同的。将式(12-72)代入式(12-73)得

$$Q_{IR}=Q_R-zF(E-V) \tag{12-74}$$

例 12-3　在 25℃ 和 101 325Pa 时,饱和 Weston 标准电池的 $E=1.018\,32\text{V}$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=-5.00\times10^{-5}\text{V/K}$,求电池反应 $Cd(s)+Hg_2SO_4(s)═══Cd^{2+}+SO_4^{2-}+2Hg$ 在 25℃ 和 101 325Pa 时的 ΔG、ΔS 和 ΔH。

解　$\Delta G=-zFE=-2\times(96\,485)\times(1.018\,32)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-196.509\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta S=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=2\times(96\,485)\times(-5.00\times10^{-5})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=-9.65\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta H=\Delta G+T\Delta S=[(-196\,509)+298.15\times(-9.65)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-199\,385\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

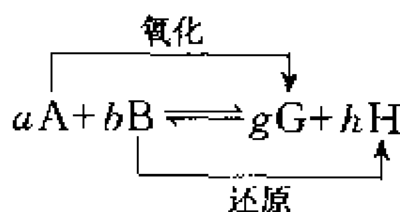
$Q_R=T\Delta S=298.15\times(-9.65)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-2\,876\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

12.3.5　可逆电极

组成可逆电池的电极称为可逆电极,所发生的反应也必须是热力学可逆反应。

12.3.5.1　可逆电极电势 ϕ

对于可逆电池反应



根据可逆电池电动势 Nernst 公式(12－63),有

$$
\begin{aligned}
E &= E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{G}}^{g}\cdot a_{\mathrm{H}}^{h}}{a_{\mathrm{A}}^{a}\cdot a_{\mathrm{B}}^{b}} \\
&= (\phi_{\mathrm{R}}^{\ominus} - \phi_{\mathrm{L}}^{\ominus}) - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{H}}^{h}}{a_{\mathrm{B}}^{b}} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{A}}^{a}}{a_{\mathrm{G}}^{g}} \\
&= \left(\phi_{\mathrm{R}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{H}}^{h}}{a_{\mathrm{B}}^{b}}\right) - \left(\phi_{\mathrm{L}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\mathrm{A}}^{a}}{a_{\mathrm{G}}^{g}}\right) \\
&= \phi_{\mathrm{R}} - \phi_{\mathrm{L}}
\end{aligned}
$$

则

$$\phi = \phi^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\text{还原态}}}{a_{\text{氧化态}}} \tag{12-75}$$

式(12－75)就是可逆电极电势的 Nernst 公式。同理可知,可逆电极电势的数值与电极反应的计量方程写法无关。

12.3.5.2 可逆电极的类型

1. 第一类电极

这类电极由金属(或非金属)浸入含有该金属离子(或非金属离子)的溶液中构成。

1) 第一类金属电极 $M^{z+}|M$ 或 $M|M^{z+}$



电极反应　　$M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$

电极电势　　$\phi_{M^{z+}|M} = \phi_{M^{z+}|M}^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{M}}{a_{M^{z+}}}$

金属 M 与含有该金属离子 M^{z+} 的溶液成电化学平衡。这类电极的电势与金属性质和金属离子浓度有关。属于这类可逆电极的有 $Cu|Cu^{2+}$, $Zn|Zn^{2+}$, $Ag|Ag^{+}$, $Hg|Hg_2^{2+}$, $Pb|Pb^{2+}$ 等。与溶剂发生化学反应的金属不能作为电极,例如 Na、K、Ca 等与水发生反应。

2) 第一类非金属电极 $Me^{z-}|Me$(例如 $Se^{2-}|Se$)



电极反应　　$Me + ze^{-} \rightleftharpoons Me^{z-}$

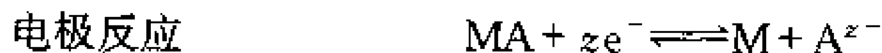
电极电势　　$\phi_{Me^{z-}|Me} = \phi_{Me^{z-}|Me}^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Me^{z-}}}{a_{Me}}$

2. 第二类电极

第二类电极是由金属为其难溶化合物之一(盐、氧化物或氢氧化物)所覆盖,并浸在与电极金属难溶化合物有相同阴离子的溶液中所组成的半电池。



电极表示　　$A^{z-}|MA|M$



电极反应　　$MA + ze^{-} \rightleftharpoons M + A^{z-}$

电极电势　$\phi_{A^{z-}|MA|M} = \phi^{\ominus}_{A^{z-}|MA|M} - \dfrac{RT}{ZF}\ln\dfrac{a_{A^{z-}} \cdot a_{M}}{a_{MA}} = \phi^{\ominus}_{A^{z-}|MA|M} - \dfrac{RT}{ZF}\ln a_{A^{z-}}$

它包括以下几种：

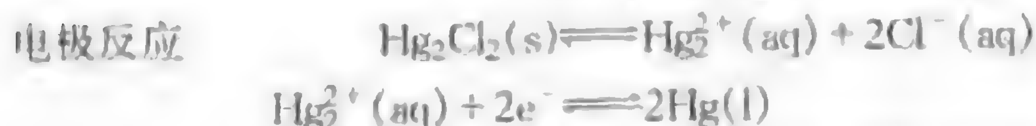
1）甘汞电极

甘汞电极的装置如图 12－12 所示。在仪器的底部装入少量汞，然后装入汞、甘汞（Hg_2Cl_2）和氯化钾溶液制成的糊状物，再注入 KCl 溶液。导线为铂丝，装入玻璃管中，插到仪器底部。甘汞电极可表示为



$$Cl^-(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg$$

电极反应



$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$
$$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$$



$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$$

电极电势

$$\phi_{Cl^-|Hg_2Cl_2(s)|Hg} = \phi^{\ominus}_{Cl^-|Hg_2Cl_2(s)|Hg} - \frac{RT}{zF}\ln a^2_{Cl^-}$$
$$= \phi^{\ominus}_{Cl^-|Hg_2Cl_2(s)|Hg} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

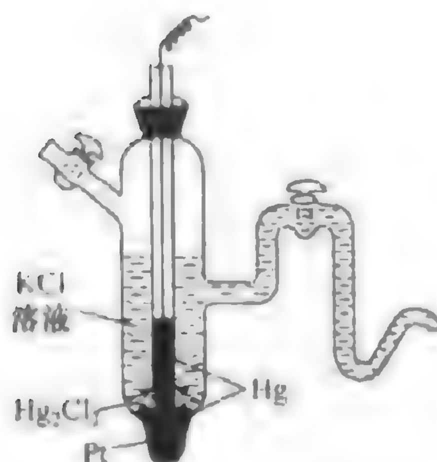


图 12－12　甘汞电极

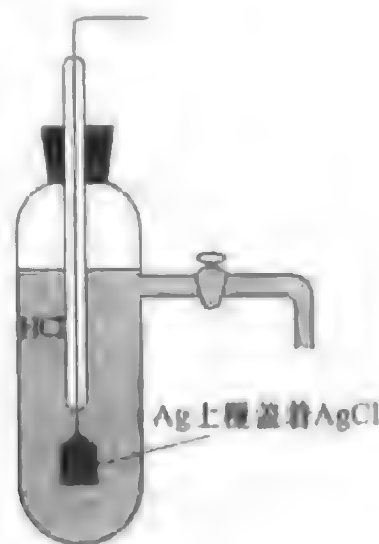


图 12－13　银-氯化银电极

由于所用 KCl 溶液的浓度不同，甘汞电极的电势也不同，常用的有以下三种，见表 12－3。

表 12－3　甘汞电极的电极电势

$\frac{c_{KCl}}{mol\cdot dm^{-3}}$	$\phi_{甘汞}$与摄氏温度 t 的关系/V	25℃时 $\phi_{甘汞}$/V
0.1	$0.3337 - 8.75\times10^{-5}(t-25) - 3\times10^{-6}(t-25)^2$	0.3337
1.0	$0.2801 - 2.75\times10^{-4}(t-25) - 2.5\times10^{-6}(t-25)^2 - 4\times10^{-9}(t-25)^3$	0.2801
饱和	$0.2412 - 6.61\times10^{-4}(t-25) - 1.75\times10^{-6}(t-25)^2 - 9.0\times10^{-10}(t-25)^3$	0.2412

2）银-氯化银电极

制取银-氯化银电极的方法之一是，将 Ag 层电沉积在 Pt 上，然后部分 Ag 电解成 AgCl(s)。

电极表示



$$Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag$$

电极反应



$$AgCl(s)+e^- \rightleftharpoons Ag+Cl^-(aq)$$

电极电势 $\phi_{Cl^-|AgCl(s)|Ag}=\phi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl(s)|Ag}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$

3）铅-硫酸铅电极 $SO_4^{2-}(aq)|PbSO_4(s)|Pb$

电极反应



$$PbSO_4(s)+2e^- \rightleftharpoons Pb+SO_4^{2-}(aq)$$

4）汞-硫酸亚汞电极 $SO_4^{2-}(aq)|Hg_2SO_4(s)|Hg$



$$Hg_2SO_4(s)+2e^- \rightleftharpoons Hg+SO_4^{2-}(aq)$$

5）金属-金属氧化物电极

例如汞-氧化汞电极



$$OH^-(aq)|HgO(s)|Hg$$

电极反应为 $HgO(s)+H_2O+2e^- \rightleftharpoons Hg(l)+2OH^-(aq)$

电极电势 $\phi_{OH^-|HgO|Hg}=\phi^{\ominus}_{OH^-|HgO|Hg}-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}$

又有 $$K_w=a_{H^+}\cdot a_{OH^-}$$

则有 $$\phi_{OH^-|HgO|Hg}=\phi^{\ominus}_{OH^-|HgO|Hg}-\frac{RT}{F}\ln K_w+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

此类电极不仅对 OH^- 离子可逆，而且对 H^+ 离子可逆，它可用作任何酸或碱溶液的参考电极。

3. 气体电极

这类电极是由浸在溶液中的惰性金属或非金属（例如铂或石墨）构成的。气体泡围绕惰性电极通过溶液，与溶液中与气体可逆的离子成电化学平衡。气体电极中的金属电极有如下的作用：

（1）造成气体与含有其离子的溶液之间的电接触。

（2）促进达到电极平衡，是电极反应的催化剂。

1）氢电极

氢电极的装置示意图如图 12-14 所示，电极图解式为 $Pt|H_2(g)|H^+(aq)$，电极反应是 $H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+(aq)+2e^-$。电极电势为 $\phi_{H^+|H_2}=\phi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{F}\cdot\ln\frac{p_{H_2}}{a^2_{H^+}}$。镀上一层铂黑的铂片浸入酸性溶液中，然后 H_2

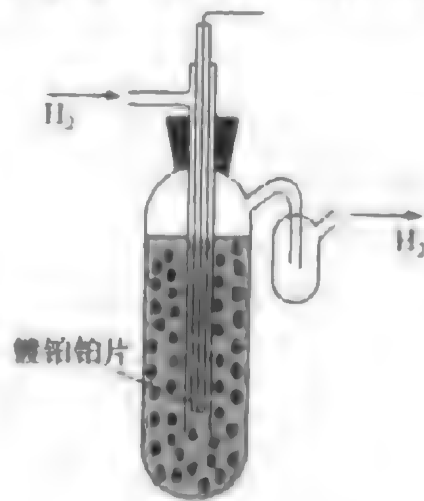
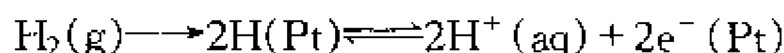


图 12-14 氢电极

气泡围绕铂黑表面通过溶液。H_2 分子解离成 H 原子被化学吸附在铂黑表面上，发生氧化反应



$$H_2(g) \longrightarrow 2H(Pt) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^-(Pt)$$

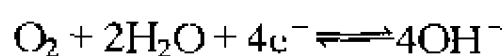
铂黑起了该反应的催化剂作用,铂片起了供给电子的作用。

2）氧电极



$$OH^-(aq)|O_2(g)|Pt$$

电极反应为



$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$

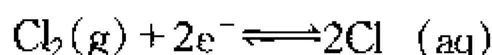
电极电势

$$\phi_{OH^-|O_2} = \phi^{\ominus}_{OH^-|O_2} - \frac{RT}{4F}\ln\frac{a^4_{OH^-}}{p_{O_2}}$$

3）氯电极



$$Cl^-(aq)|Cl_2(g)|Pt$$



$$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$$

$$\phi_{Cl^-|Cl_2} = \phi^{\ominus}_{Cl^-|Cl_2} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{Cl^-}}{p_{Cl_2}}$$

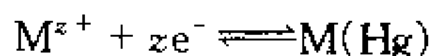
这类电极的电势决定于气体的性质和压力,以及与气体可逆的溶液中的离子浓度。

4．汞齐电极



$$M^{z+}|M(Hg)$$

电极反应



$$M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M(Hg)$$

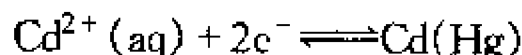
电极电势

$$\phi_{M^{z+}|M(Hg)} = \phi^{\ominus}_{M^{z+}|M(Hg)} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{M(Hg)}}{a_{M^{z+}}}$$

这里 M(Hg)代表金属 M 溶于汞中所形成的金属汞剂。含金属 M 的汞齐与含金属离子 M^{z+} 的溶液成电化学平衡,汞不参与电极反应。碱金属和碱土金属可以用于汞齐电极。Weston 标准电池中的镉电极就是汞齐电极。



$$Cd^{2+}(aq)|Cd(Hg)$$



$$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(Hg)$$

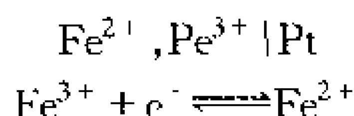
$$\phi_{Cd^{2+}|Cd(Hg)} = \phi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd(Hg)} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cd(Hg)}}{a_{Cd^{2+}}}$$

这类电极的电势不仅与金属性质和溶液中金属离子浓度有关,而且也与汞齐中金属含量有关。

5．氧化-还原电极

$M'^{z+}, M^{z+}|Pt$,图式中“ ,”表示两种物质处于同一相中。在电极上发生氧化或还原的两种物质处于同一相中,浸在溶液中的惰性金属(例如 Pt)不参与电极反应,只起供给或接受电子的作用。这类电极的电势是由溶液中离子的氧化态的改变而造成的,决定于不同氧化态的离子浓度,而与惰性金属的性质无关。

例如

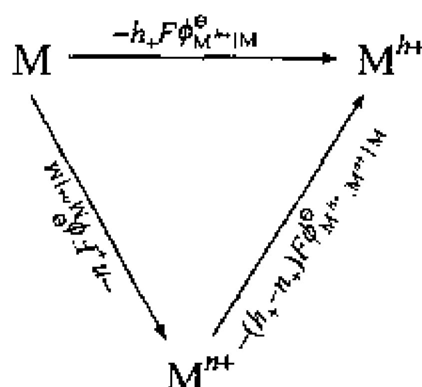


$$Fe^{2+},Fe^{3+}|Pt$$

$$Fe^{3+}+e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$\phi_{Fe^{3+},Fe^{2+}}=\phi^{\ominus}_{Fe^{3+},Fe^{2+}}-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

如果金属 M 在溶液中可能存在高价离子 M^{h+} 和低价离子 M^{n+} 的形式，此时可构成两个第一类电极和一个氧化还原电极，即 $M^{h+}|M$；$M^{n+}|M$ 和 $M^{n+},M^{h+}|M$。它们的标准电极电势分别为 $\phi^{\ominus}_{M^{h+}|M}$，$\phi^{\ominus}_{M^{n+}|M}$和 $\phi^{\ominus}_{M^{h+},M^{n+}|M}$，它们之间遵守如下的关系：



则有

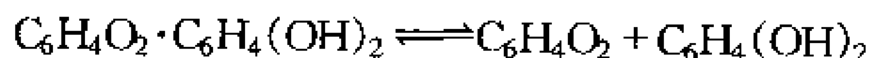
$$h_+\phi^{\ominus}_{M^{h+}|M}=n_+\phi^{\ominus}_{M^{n+}|M}+(h_+-n_+)\phi^{\ominus}_{M^{h+},M^{n+}|M} \tag{12-76}$$

式(12－76)称为 Luther 规则。如果有两个电极的标准电势值是已知的，则另一电极的标准电势就能计算出来。式(12－76)用于确定很难或根本不可能直接测定的电极的标准电势。例如，第一类电极$Fe^{3+}|Fe$的电极电势是不能直接测量的，因为在这种情况下三价铁离子不稳定，但它能够由实验可以得到的第一类电极$Fe^{2+}|Fe$和简单氧化还原电极 $Fe^{2+},Fe^{3+}|Pt$ 的标准电极电势求得。

$$\phi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe}=\frac{2}{3}\phi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}+\frac{1}{3}\phi^{\ominus}_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt}$$

氧化还原电极的另一例子是醌氢醌电极：H^+，醌氢醌|Pt。它是对 H^+ 离子可逆的氧化还原电极。这种电极制备简单，不易中毒，常用于测量溶液的 pH。只需在待测 pH 的溶液中加入少许醌氢醌，使溶液饱和后，插入 Pt 丝即可。但它不能用于含氧化剂或还原剂的溶液，也不能用于 pH>8 的溶液。

醌氢醌是等分子比的醌和氢醌的复合物，它在水溶液中按下式分解

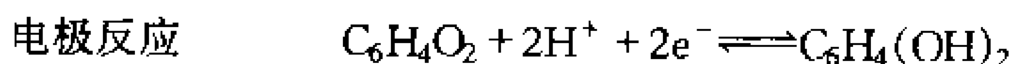


$$C_6H_4O_2\cdot C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2+C_6H_4(OH)_2$$



醌氢醌　　　　醌　　　　氢醌

$Q\cdot QH_2$　　　　Q　　　　QH_2



电极反应　　$C_6H_4O_2+2H^++2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$

电极电势　　$\phi_{Q,QH_2|Pt}=\phi^{\ominus}_{Q,QH_2|Pt}-\dfrac{RT}{2F}\ln\dfrac{a_{QH_2}}{a_Q\cdot a^2_{H^+}}$

由于 Q·QH_2 在水中溶解度小，Q 和 QH_2 浓度相等且很低，可认为 $a_Q = a_{QH_2}$，则有

$$\phi_{Q,QH_2|Pt} = \phi^{\ominus}_{Q,QH_2|Pt} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

在25℃时，$\phi_{Q,QH_2|Pt} = (0.699\,5 - 0.059\,17\text{pH})\text{V}$。

6．非金属非气体电极

例如，溴电极 $Br^-(aq)|Br_2(l)|Pt$ 和碘电极 $I^-(aq)|I_2(s)|Pt$。在这类电极中，溶液中饱和了 Br_2 和 I_2。电极反应分别为 $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$ 和 $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$。惰性金属 Pt 不参与电极反应，只是起供给或接受电子的作用。这类电极的电势决定于非金属非气体的性质和溶液中可逆负离子的浓度。

7．离子选择性膜电极

离子选择性膜电极包含一种玻璃、晶体或液体膜的隔膜，其特性膜与其接触的电解质溶液之间的电势差只决定于某一特定离子的活度。玻璃电极是一种最早出现的膜电极，它的隔膜是由特殊组成的玻璃薄膜构成的。玻璃的结构中含有共价键合的 Si 和 O 原子组成的网状结构，带负电荷，在网状结构的空间内有正离子，例如 Na^+、Li^+、Ca^{2+} 等碱金属或碱土金属离子可以自由通过玻璃，玻璃对这些正离子来说有很弱的导电性。玻璃膜的厚度在 0.005cm 以下，以降低玻璃的电阻。即使如此，玻璃膜的电阻也在 $10^7 \sim 10^9\Omega$ 之间。高电阻造成电动势测定的准确度降低。为此，必须用电子管伏特计，以检测很小的电流通过电池。图 12－15(a)在左边电极表示玻璃电极，它与右边电极——甘汞电极组成一个电池，以测定溶液中的 pH。

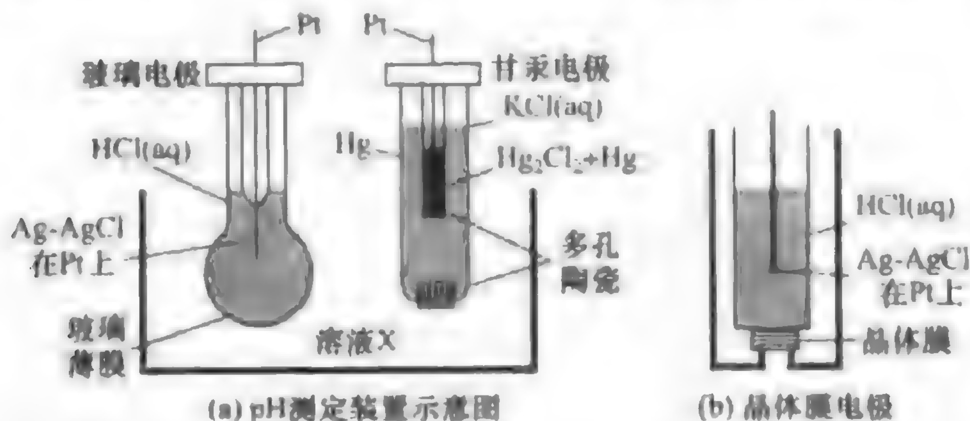


图 12－15

Ag-AgCl 电极加上 HCl 水溶液作为玻璃电极的一部分（有时也用甘汞电极代替 Ag-AgCl 电极）。玻璃电极用来测定 X 溶液的 pH 时可组成下列电池


$Pt|Ag|AgCl(s)|HCl(aq)|$玻璃膜$|X(aq)|KCl(sat)|Hg_2Cl_2(s)|Hg|Pt'$

在玻璃电极未用之前，将它浸泡在纯水中数小时，使玻璃膜上的正离子（例如Na^+离子）被水中的 H^+ 离子置换出来。当浸泡过的玻璃电极插入 X 溶液中时，在玻璃表面上就建立起表面上的 H^+ 与 X 溶液中的 H^+ 之间的平衡


$$H^+_X \rightleftharpoons H^+_G\text{（玻璃）}$$

两相平衡时

$$\tilde{\mu}_{H^+}(X)=\tilde{\mu}_{H^+}(G)$$

$$\mu_{H^+}^{X}+F\phi(X)=\mu_{H^+}^{G}+F\phi(G)$$

$$\phi(X)-\phi(G)=(\mu_{H^+}^{G}-\mu_{H^+}^{X})/F$$

将 $\mu_{H^+}=\mu_{H^+}^{\ominus}+RT\ln a_{H^+}$ 代入得

$$\phi(X)-\phi(G)=\frac{\mu_{H^+}^{\ominus G}-\mu_{H^+}^{\ominus X}}{F}+\frac{RT}{F}(\ln a_{H^+}^{G}-\ln a_{H^+}^{X})$$

电池电动势 E_X 为

$$E_X=\phi_{甘汞}-[\phi(X)-\phi(G)]+E_{j,X}$$

将上述两电极插入已知 pH 的标准溶液 S 中，则有

$$\phi(S)-\phi(G)=\frac{\mu_{H^+}^{\ominus G}-\mu_{H^+}^{\ominus S}}{F}+\frac{RT}{F}(\ln a_{H^+}^{G}-\ln a_{H^+}^{S})$$

电池电动势 E_S 为

$$E_S=\phi_{甘汞}-[\phi(S)-\phi(G)]+E_{j,S}$$

设液接电势 $E_{j,X}=E_{j,S}$，并有 $\mu_{H^+}^{\ominus X}=\mu_{H^+}^{\ominus S}$，则有

$$E_X-E_S=\frac{RT}{F}(\ln a_{H^+}^{S}-\ln a_{H^+}^{X})=\frac{2.303RT}{F}(\lg a_{H^+}^{S}-\lg a_{H^+}^{X})$$

$$\mathrm{pH}(X)=\mathrm{pH}(S)+\frac{E_X-E_S}{2.303RTF^{-1}} \tag{12-77}$$

在 25℃ 时

$$\mathrm{pH}(X)=\mathrm{pH}(S)+\frac{E_X-E_S}{0.059\,17\mathrm{V}}$$

实验测出 E_X、E_S 即可求得溶液的 pH(X)。

通常认为玻璃电极的作用是让 H^+ 离子通过玻璃膜，但是放射性示踪原子的研究证明，H^+ 离子不能通过玻璃膜，而是在玻璃膜的表面上发生离子交换吸附作用。玻璃是由 SiO_2 和金属氧化物的熔化物冷却形成的。人们可以制造对各种离子具有选择性吸附的玻璃，例如，72mol% SiO_2、21.5mol% Na_2O 和 6.5mol% CaO 组成的玻璃对 H^+ 离子具有选择性吸附。由 SiO_2、Al_2O_3 和 Li_2O 组成的玻璃对 Na^+ 离子具有选择性吸附，这样将上列公式中的 H^+ 活度变成 Na^+ 活度，公式照样可以选用。现在已经制造出对下列单价阳离子具有选择性吸附的各种组成的玻璃电极：H^+、Na^+、K^+、Li^+、Cs^+、Rb^+、Ag^+、NH_4^+、Cu^+ 和 Tl^+ 等。

玻璃膜也可用不溶于水中的盐晶体来代替。这种盐晶体在室温下有很高的离子导电性。例如，LaF_3 晶体对 F^- 离子具有选择性吸附，在吸附于晶体表面上的 F^- 离子与溶液中的 F^- 离子之间建立起平衡。将上列公式中的 H^+ 活度用 F^- 活度代替，公式仍能应用。Ag_2S 晶体可以用来测定溶液中的 S^{2-} 活度。AgX(X=Cl、Br 或 I) 与 Ag_2S 混合晶体可用于卤素离子活度的测定。图12-15(b)表示晶体膜电极。

液体膜电极是将有机盐溶液浸渍在惰性多孔性固体上制造成的。例如，对 Ca^{2+} 离子具有选择性吸附的液体膜电极是将 $Ca[(C_{10}H_{21}O)PO_2]_2$(磷酸二酯的钙盐)溶于适当溶剂中形成的溶液浸渍在惰性多孔性固体上制成的。

与 pH 的定义相似，pNa、pCa、pF…的数值非常接近于 $-\lg a_{Na^+}$、$-\lg a_{Ca^{2+}}$、$-\lg a_{F^-}$…。指定 pNa、pCa、pF…值的标准溶液可由 R.G.Bates 和 R.A.Robinson, Pure Appl.Chem.,37,575(1974)一文中查到。

离子选择性电极可用于测定常规化学分析方法难以测定的一些离子的活度。例如，Na^+、K^+、Ca^{2+}、NH_4^+、Mg^{2+}、F^-、NO_3^- 和 ClO_4^- 等。

12.3.6 标准电极电势

电池是由两个半电池组成，每个半电池的电极反应的 $\phi=\phi^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\cdot\ln\frac{a\,还原态}{a\,氧化态}$。若能测得 $\phi^{\ominus}$ 即可求得 ϕ，但半电池的 $\phi^{\ominus}$ 无法从实验测得，只能求其相对值。人们选取标准氢电极 $H^+(a_{H^+}=1)|H_2(p^{\ominus})|Pt$ 为参考电极，并人为规定 25℃时，$\phi^{\ominus}_{H^+|H_2}=0$。将标准氢电极作为发生氧化作用的阳极(负极)，给定电极作为发生还原反应的阴极(正极)，组成下列电池



$$Pt|H_2(p^{\ominus})|H^+(a_{H^+}=1)\,\|\,给定电极$$

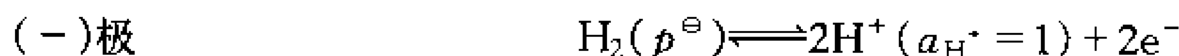
或



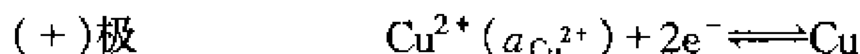
$$标准氢电极\,\|\,给定电极$$

此电池的电动势 E 即为给定电极的电极电势 ϕ。当给定电极中各组分均处于标准态时，其电极电势称为标准电极电势 $\phi^{\ominus}$，由于给定电极放在电池右方，进行还原反应，故 $\phi^{\ominus}$ 称为标准还原电极电势。各种电极在 25℃和 $p^{\ominus}$ 时，水溶液中的标准还原电极电势 $\phi^{\ominus}$ 已列成表，在各种化学手册中都可查到。

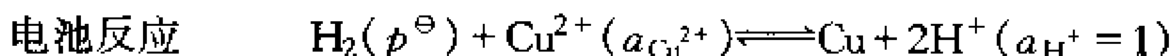
例如　电池 $Pt|H_2(p^{\ominus})|H^+(a_{H^+}=1)\,\|\,Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})|Cu$



(−)极　$H_2(p^{\ominus})\rightleftharpoons 2H^+(a_{H^+}=1)+2e^-$



(+)极　$Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})+2e^-\rightleftharpoons Cu$



电池反应　$H_2(p^{\ominus})+Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})\rightleftharpoons Cu+2H^+(a_{H^+}=1)$

$$E=\phi_{Cu^{2+}|Cu}-\phi^{\ominus}_{H^+|H_2}=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}\cdot a_{Cu}}{a_{H_2}\cdot a_{Cu^{2+}}}$$

$$=(\phi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}-\phi^{\ominus}_{H^+|H_2})-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

由于规定 $\phi^{\ominus}_{H^+|H_2}=0$，所以 $E^{\ominus}=\phi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}$，$E=\phi_{Cu^{2+}|Cu}=\phi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$。

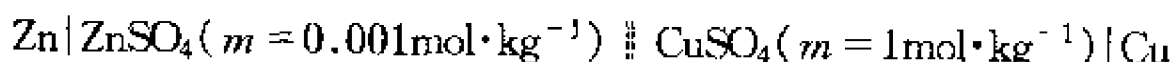
必须强调指出，$\phi^{\ominus}$ 是相应电池的 $E^{\ominus}$，而不是单个电极两相界面的电势差，因

为 $E^{\ominus}$ 包括了测量导体与电极间的接触电势差。标准还原电极电势的表示方法为

$$\phi^{\ominus}_{\text{离子|电极}} \quad \phi^{\ominus}_{\text{氧化态离子,还原态离子|电极}}$$

利用《近代物理化学》上册附录十五中标准还原电极电势的数据，根据 Nernst 方程可以计算由任意两个电极构成的电池之电动势。可用下面两个方法中任何一法计算：(1) 从两个电极的电极电势计算：先写出电极反应和电池反应，根据式 (12－75) 分别计算出 ϕ_R 和 ϕ_L，再根据式 (12－44) 计算出电池电动势；(2) 根据整个电池的化学反应直接应用 Nernst 公式 (12－63)，计算出电池电动势 E，其中 $E^{\ominus}=\phi_R^{\ominus}-\phi_L^{\ominus}$。这两种方法是等效的。

例 12－4　试计算 25℃ 时下列电池的电动势。

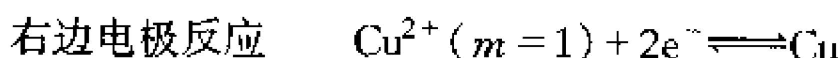


$$\mathrm{Zn}|\mathrm{ZnSO_4}(m=0.001\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\,\|\,\mathrm{CuSO_4}(m=1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})|\mathrm{Cu}$$

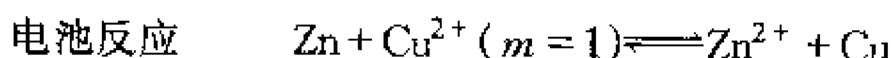
解　应用上述方法(1)



左边电极反应　$\mathrm{Zn}-2\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Zn^{2+}}\,(m=0.001)$



右边电极反应　$\mathrm{Cu^{2+}}\,(m=1)+2\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{Cu}$



电池反应　$\mathrm{Zn}+\mathrm{Cu^{2+}}\,(m=1) \rightleftharpoons \mathrm{Zn^{2+}}+\mathrm{Cu}$

根据式(12－75)　$$\phi_L=\phi_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}}=\phi^{\ominus}_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\mathrm{Zn}}}{a_{\mathrm{Zn^{2+}}}}$$

纯固体的活度为 1，即 $a_{\mathrm{Cu}}=1$，$a_{\mathrm{Zn^{2+}}}=\gamma_{\mathrm{Zn^{2+}}}\left(\dfrac{m_{\mathrm{Zn^{2+}}}}{m^{\ominus}}\right)$，因单独离子的活度是无法测定的数量，故需作近似处理，假定 $\mathrm{ZnSO_4}$ 溶液中有 $\gamma_+=\gamma_-=\gamma_\pm$ 的关系。平均活度系数可用实验方法测定，表 12－4 列出 25℃ 时水溶液中一些电解质平均活度系数值。由表查出 $0.01\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ $\mathrm{ZnSO_4}$ 溶液中 $\gamma_\pm=0.734$，故 $a_{\mathrm{Zn^{2+}}}=\gamma_\pm(m_{\mathrm{Zn^{2+}}}/m^{\ominus})=0.734\times(0.001\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}/1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})=0.001\times0.734$，由附录十五查得 $\phi^{\ominus}_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}}=-0.763\mathrm{V}$，故

$$\phi_L=\phi_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}}=-0.763-\frac{0.059\,17}{2}\lg\frac{1}{0.001\times0.734}$$

同理

$$\phi_R=\phi_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}}=\phi^{\ominus}_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\mathrm{Cu}}}{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}}$$

$a_{\mathrm{Cu}}=1$。$a_{\mathrm{Cu^{2+}}}=\gamma_{\mathrm{Cu^{2+}}}(m_{\mathrm{Cu^{2+}}}/m^{\ominus})$，假定 $\mathrm{CuSO_4}$ 溶液中有 $\gamma_+=\gamma_-=\gamma_\pm$ 的关系，由表 12－4 查 $1\mathrm{mol\cdot kg}$ $\mathrm{CuSO_4}$ 溶液中 $\gamma_\pm=0.047$，$a_{\mathrm{Cu^{2+}}}=\gamma_\pm(m_{\mathrm{Cu^{2+}}}/m^{\ominus})=0.047\times1.0$，查表得 $\phi^{\ominus}_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}}=0.340\mathrm{V}$，故

$$\phi_R=\phi_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}}=\left(0.340-\frac{0.059\,17}{2}\lg\frac{1}{0.047\times1.0}\right)\mathrm{V}$$

$$E=\phi_R-\phi_L=\left[\left(0.340-\frac{0.05917}{2}\lg\frac{1}{0.047\times1.0}\right)-\left(-0.763-\frac{0.05917}{2}\lg\frac{1}{0.734\times0.001}\right)\right]\mathrm{V}$$
$$=1.1564\mathrm{V}$$

应用上述方法(2)

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}\cdot a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}\cdot a_{Zn}}=(\phi_R^{\ominus}-\phi_L^{\ominus})-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

可看出两种方法得到的结果是一致的。

标准还原电极电势的高低表征氧化、还原能力的大小。标准还原电极电势愈负,还原能力愈小。标准还原电极电势愈正,表示愈容易还原。根据标准还原电极电势的顺序可以解释金属活动顺序,同时也是接触电镀的依据。例如 $\phi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe}=-0.036\mathrm{V}$,$\phi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.340\mathrm{V}$,若将铁件放入 $CuSO_4$ 溶液,将发生化学镀 $Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$,这是电镀行业应该避免的,通常加入络合剂使 Cu^{2+} 络合,提高 Cu^{2+} 还原的超电势。

表 12-4 25℃时水溶液中电解质的平均活度系数 $\gamma_\pm$

质量摩尔浓度 m/mol·kg^{-1}	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0	2.0	4.0
HCl	0.965	0.928	0.904	0.830	0.796	0.757	0.809	1.009	1.762
NaCl	0.966	0.929	0.904	0.823	0.778	0.682	0.658	0.671	0.783
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.650	0.605	0.575	0.582
HNO_3	0.965	0.927	0.902	0.823	0.785	0.715	0.720	0.783	0.982
NaOH			0.899	0.818	0.766	0.693	0.679	0.700	0.890
$CaCl_2$	0.887	0.783	0.724	0.574	0.518	0.448	0.500	0.792	2.934
K_2SO_4	0.89	0.78	0.71	0.52	0.43				
H_2SO_4	0.830	0.639	0.544	0.340	0.265	0.154	0.130	0.124	0.171
$CdCl_2$	0.819	0.623	0.524	0.304	0.228	0.100	0.066	0.044	
$BaCl_2$	0.88	0.77	0.72	0.56	0.49	0.39	0.39		
$CuSO_4$	0.74	0.53	0.41	0.21	0.16	0.068	0.047		
$ZnSO_4$	0.734	0.477	0.387	0.202	0.148	0.063	0.043	0.035	

12.3.7 浓差电池及液体接界电势

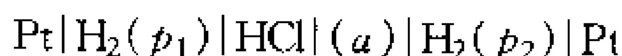
若两个半电池中的电化学反应是相同的,但是物质 i 在每一个半电池中处在不同的浓度,电池的电动势不等于零,电池的总反应是一物理过程,物质 i 从一个

浓度区迁移到另一个浓度区，这种电池称为浓差电池。

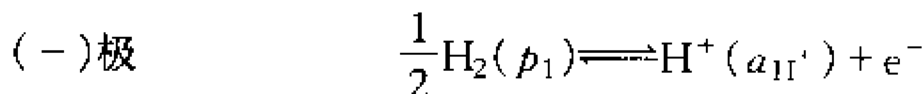
12.3.7.1 电极浓差电池

电极浓差电池是在同一溶液中插入物质种类相同但浓度不同的两个电极构成的电池。

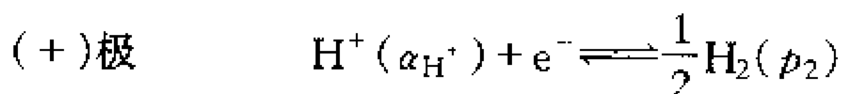
1. 由两个氢气压力不同的氢电极置于同一盐酸溶液中所构成的电池



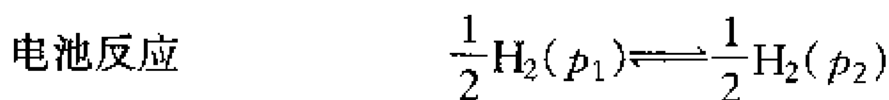
$$\mathrm{Pt}|H_2(p_1)|\mathrm{HCl}|(a)|H_2(p_2)|\mathrm{Pt}$$



(－)极 $\frac{1}{2}H_2(p_1) \rightleftharpoons H^+(a_{H^+}) + e^-$



(＋)极 $H^+(a_{H^+}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(p_2)$



电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p_1) \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(p_2)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{p_2^{\frac{1}{2}}}{p_1^{\frac{1}{2}}} = (\phi^\ominus_{H^+|H_2} - \phi^\ominus_{H^+|H_2}) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{RT}{2F}\ln\frac{p_1}{p_2}$$

从而可看出电极浓差电池电动势仅取决于氢气压力，与溶液活度无关。若 $p_1 > p_2$，$E>0$，则 $\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$，表明正向电池反应能自发发生；若 $p_1 < p_2$，$E<0$，则 $\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$，表明正向电池反应不能自发发生，逆向电池反应能自发发生，此时若要构成电池，应将电池的(－)极、(＋)极的位置调换一下。

2. 由两个浓度不同的汞齐电极置于同一溶液中



$$\mathrm{Cd\text{-}Hg}(a_1)|\mathrm{CdSO_4}(m)|\mathrm{Cd\text{-}Hg}(a_2)$$



(－)极 $\mathrm{Cd\text{-}Hg}(a_1) \rightleftharpoons Cd^{2+}(m) + 2e^-$



(＋)极 $Cd^{2+}(m) + 2e^- \rightleftharpoons \mathrm{Cd\text{-}Hg}(a_2)$



电池反应 $\mathrm{Cd\text{-}Hg}(a_1) \rightleftharpoons \mathrm{Cd\text{-}Hg}(a_2)$

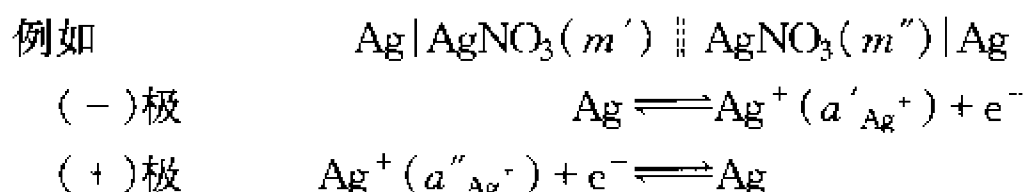
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

若 $a_1 > a_2$，$E>0$，则 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$，正向电池反应能自发发生，电动势来源于 Cd 由高浓度向低浓度扩散。若 $a_1 < a_2$，$E<0$，则 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$，正向电池反应不能自发发生，应将(－)极、(＋)极调换，以保证 $E>0$。

12.3.7.2　电解质浓差电池

此类浓差电池是由两个电极相同,但两电解质溶液的种类相同而浓度不同所组成。

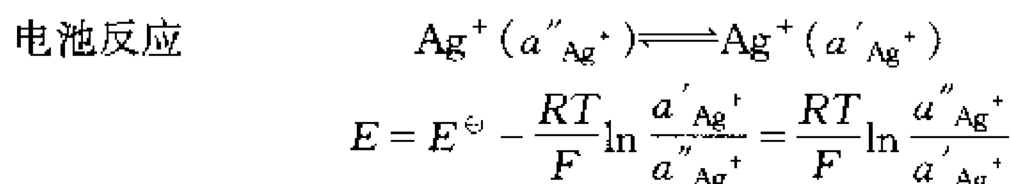
例如　$Ag|AgNO_3(m')\,\vdots\vdots\,AgNO_3(m'')|Ag$



(－)极　$Ag \rightleftharpoons Ag^+(a'_{Ag^+})+e^-$

(＋)极　$Ag^+(a''_{Ag^+})+e^- \rightleftharpoons Ag$

电池反应　$Ag^+(a''_{Ag^+}) \rightleftharpoons Ag^+(a'_{Ag^+})$



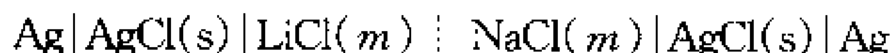
$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{a'_{Ag^+}}{a''_{Ag^+}}=\frac{RT}{F}\ln\frac{a''_{Ag^+}}{a'_{Ag^+}}$$

若 $a''_{Ag^+}>a'_{Ag^+}$,$E>0$,则$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}<0$,正向电池反应能自发发生,电动势来源于银离子从高浓度向低浓度扩散。

12.3.7.3　液体接界电势 E_j

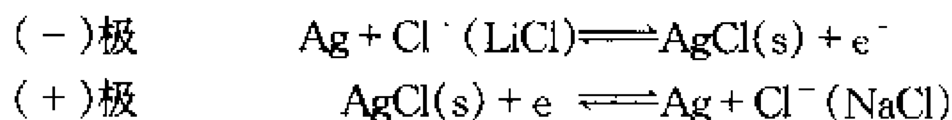
1. 液体接界电势

电池中两液体接界处的液接电势 E_j 可从实验上测定,也可由公式计算。由电池电动势测定求算 E_j,例如对浓差电池



$$Ag|AgCl(s)|LiCl(m)\,\vdots\,NaCl(m)|AgCl(s)|Ag$$

这里 $m(LiCl)=m(NaCl)$。电极反应和电池反应为



(－)极　$Ag+Cl^-(LiCl) \rightleftharpoons AgCl(s)+e^-$

(＋)极　$AgCl(s)+e^- \rightleftharpoons Ag+Cl^-(NaCl)$



电池反应　$Cl^-(LiCl) \rightleftharpoons Cl^-(NaCl)$

电池电动势为 $E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{\gamma_{Cl^-}(NaCl)\frac{m_{Cl^-}(NaCl)}{m^{\ominus}}}{\gamma_{Cl^-}(LiCl)\frac{m_{Cl^-}(LiCl)}{m^{\ominus}}}+E_j$

因为 $E^{\ominus}=0$,$m_{Cl^-}(NaCl)=m_{Cl^-}(LiCl)$,在稀溶液中,$\gamma_{Cl^-}$ 在 NaCl 和 LiCl 溶液中近似相同,所以 $E=E_j$,测量了 E,就能求得 E_j。

液接电势的计算,在两种 1-1 价型电解质溶液组成相同,浓度不同的最简单情况下,其液接电势 E_j 的计算公式推导如下。设计下列电池



$$-)Pt|H_2(p)|HCl(a_1)\,\vdots\,HCl(a_2)|H_2(p)|Pt(+ \qquad (12-78)$$

当电池可逆地放电 1F 电量时,有 t_+ mol 的 H^+ 从浓度为 a_1 的溶液迁移到浓

度为 a_2 的溶液，同时有 t_- mol 的 Cl^- 出溶液 a_2 迁移到浓度为 a_1 的溶液。迁移过程的 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G_j = t_+ RT\ln\frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + t_- RT\ln\frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} \tag{12-79}$$

此外有

$$\Delta G_j = -zFE_j \tag{12-80}$$

则

$$E_j = -t_+\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} - t_-\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} \tag{12-81}$$

对 1-1 价电解质，$m_+ = m_- = m_\pm$，并假设 $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm$，则式(12-81)变为

$$E_j = (t_- - t_+)\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \tag{12-82}$$

从式(12-82)可看出，盐桥中的电解质选取原则是该盐的正、负离子的迁移数尽可能接近 $t_+ \approx t_-$，这时的液接电势接近于零。所以 KCl 是比较理想的制作盐桥的电解质(但不能和 Ag^+ 接触)。盐桥只能降低液接电势，而不能完全消除液接电势。

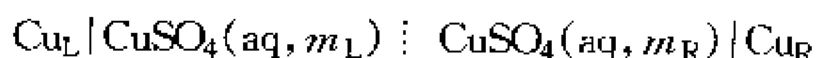
对于高价型电解质，或两电解质溶液的浓度，组成均不相同时，液接电势 E_j 的计算公式比较复杂，在此不作讨论，仅给出下列 Henderson 近似公式

$$E_j = \frac{RT}{F}\frac{\sum_B \lambda_{m,B} z_B^{-1}(m_{B,2} - m_{B,1})}{\sum_B \lambda_{m,B}(m_{B,2} - m_{B,1})}\ln\frac{\sum_B \lambda_{m,B} m_{B,1}}{\sum_B \lambda_{m,B} m_{B,2}} \tag{12-83}$$

式中 $m_{B,1}$和 $m_{B,2}$分别是溶液 1 和 2 中离子 B 的质量摩尔浓度。$\lambda_{m,B}$是在 $m_{B,1}$和 $m_{B,2}$之间离子 B 的平均摩尔电导率。

2. 有迁移电池

根据电池有无液接电势可将电池分为有迁移电池(或称有液接电池)与无迁移电池(或称无液接电池)。Daniel 电池是有迁移化学电池，下面电池也是有迁移浓差电池



$$Cu_L | CuSO_4(aq, m_L) \vdots CuSO_4(aq, m_R) | Cu_R$$

3. 无迁移电池

没有液体接界的电池称为无迁移电池。Weston 标准电池和下面电池等是无迁移化学电池



$$Pt_L | H_2(g) | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag | Pt_R$$

下面电池是无迁移浓差电池



$$Pt_L | Cl_2(p_L) | HCl(aq) | Cl_2(p_R) | Pt_R$$

下面的电池是一个复合电池，也是无迁移浓差电池，其装置示意图如图 12-16 所示。

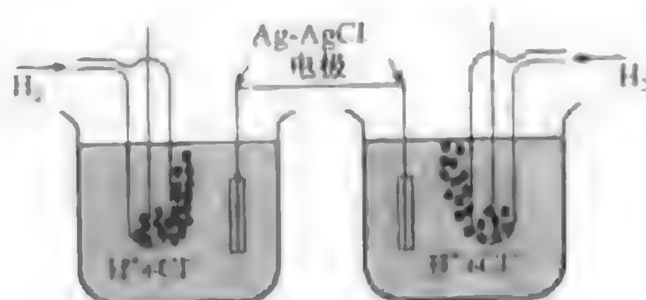
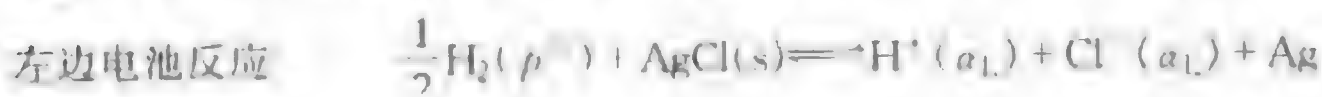


图 12-16　复合电池

此复合电池图解式为



$$Pt_L \mid H_2(p^{\ominus}) \mid HCl(a_L) \mid AgCl(s) \mid Ag\text{-}Ag \mid AgCl(s) \mid HCl(a_R) \mid H_2(p^{\ominus}) \mid Pt_R$$



左边电池反应　$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + AgCl(s) \longrightarrow H^+(a_L) + Cl^-(a_L) + Ag$



右边电池反应　$Ag + H^+(a_R) + Cl^-(a_R) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + AgCl(s)$



复合电池反应　$H^+(a_R) + Cl^-(a_R) \Longrightarrow H^+(a_L) + Cl^-(a_L)$

电池电动势　$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_L(HCl)}{a_R(HCl)}$

如果 $a_R > a_L$，$E > 0$，则 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$，正向电池反应能自发进行，即 HCl 电解质将从右边溶液迁移到左边溶液中。复合电池的功用是将有迁移电池变为无迁移电池。

12.3.8　电池电动势的测定及其应用

12.3.8.1　电池电动势的测定

Galvanic 电池的电动势可以用电位差计(potentiometer)准确地被测量出(图 12-17)。电池 X 的电动势 E_X 被一个方向相反、大小相等的电位差 $\Delta\phi$ 抵消，这样在电池中没有电流通过。准确地测量 $\Delta\phi$，就可以求得 E_X。

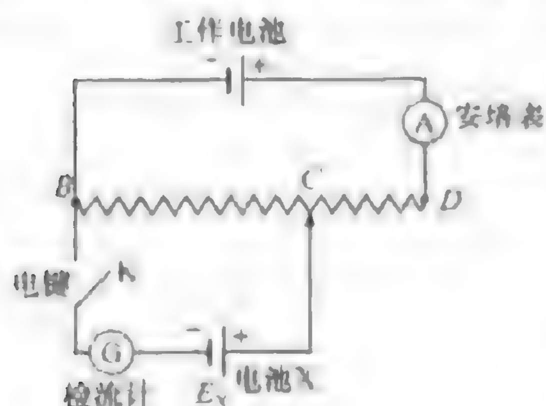


图 12-17　电位差计

B 与 D 之间的电阻是一个总电阻为 R 的均匀滑线电阻。移动接触点 C_X，直至按下电键 K 时，检流计 G 不偏转，此时表明没有电流通过电池 X。电池 X 的正极电位与 C_X 点的电位相同，因为电池 X 与 C_X 点之间的联结导线的电阻可忽略不计。当电键 K 按下时，检流计不偏转，表明没有电流通过电池 X，也表明电池 X 的负极电位与 B 点的电位相同。此时电阻 C_XB 两点间的电位差等于电池两端的零电流电位差，即电池的电

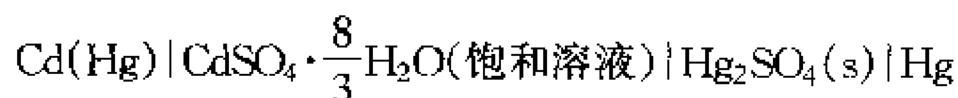
动势。根据 Ohm 定律，$E_X = |\Delta\phi| = IR_X$，$R_X$ 是 B 与 C_X 之间的滑线电阻，I 是通过上部电路的电流。因为滑线电阻是均匀的，所以电阻与长度成正比

$$R_X = (\overline{BC_X}/\overline{BD})R$$

测量了 I 和 R_X，就可求得 E_X。

当图 12-17 的电位差计偏离平衡无限小时，就有无限小电流通过电池 X。若电池 X 中的各相界面上处于平衡态，则电池反应是热力学可逆过程，其速度无限慢，进行的时间无限长。如果有一有限电流通过电池，则电池反应是一个热力学不可逆过程。

上述测量电池电动势的方法称为**对消法**(compensation method)，是由 Poggendorff 设计的。在用对消法测量电池 X 的电动势时，为了求得电阻 C_XB 两点间的电位差，也可以用一个电动势为已知的，并且稳定不变的电池，此电池称为标准电池。常用的标准电池是 Weston 电池，其装置如图 12-18 所示，电池的图解式为



$$Cd(Hg)|CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(\text{饱和溶液})|Hg_2SO_4(s)|Hg$$

电池的负极为镉汞齐(12.5% Cd)，正极为 $Hg + Hg_2SO_4(s)$ 的糊状物，在糊状物和汞齐上面都放有 $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ 晶体及其饱和溶液。为了使引入的导线与糊状物紧密接触，在糊状物下面放少许汞。

使用标准电池 S 来测量电池 X 的电动势的对消法装置示意图如图 12-19 所示。当双掷电闸 K_2 向上按下时，标准电池 S 进入电路中，按上述操作方法，找到零电流电位差，即标准电池 S 的电动势 E_S。然后把 K_2 向下按下，把电池 X 进入电路中，同样地找到零电流电位差，即电池 X 的电动势 E_X。因为电位差与电阻线的长度成正比，所以

$$E_X = E_S(\overline{ab_X}/\overline{ab_S})$$

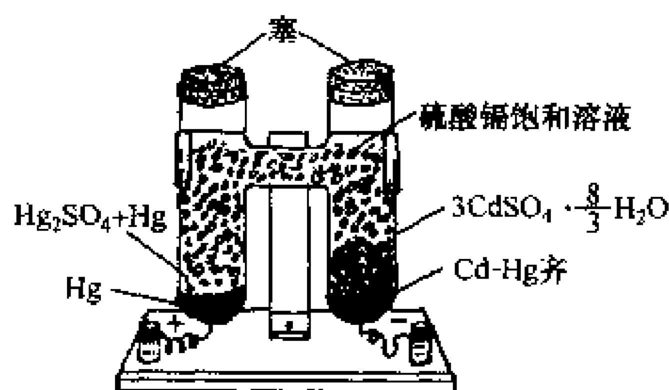


图 12-18 Weston 标准电池

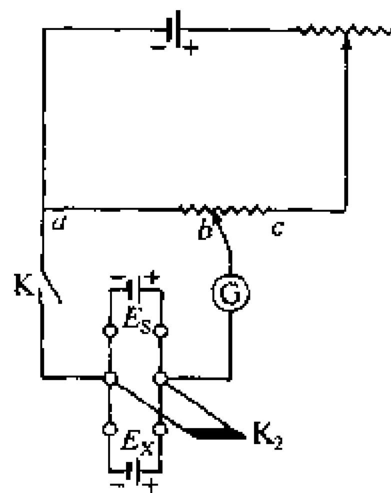


图 12-19 对消法装置示意图

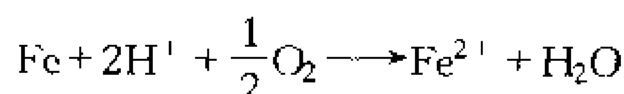
12.3.8.2　电动势测定的应用

1. 计算电池化学反应的热力学函数变化

参阅12.9.2。

2. 判断氧化还原反应的方向

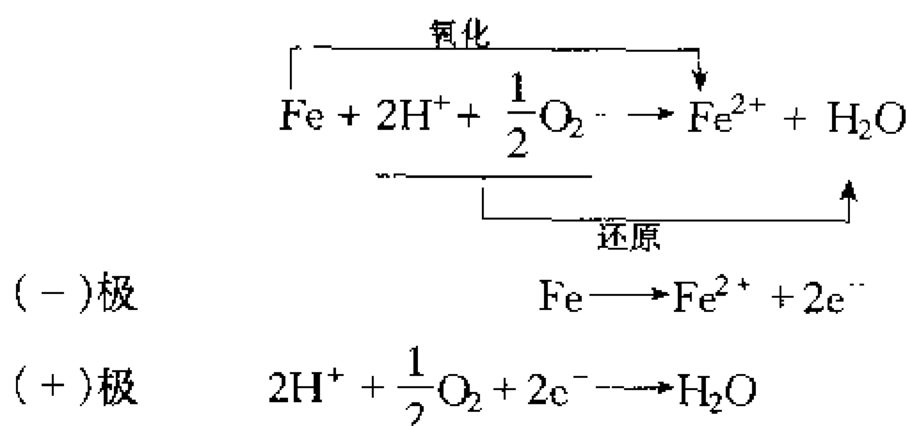
例 12-5　铁在酸性介质中腐蚀反应为



$$Fe + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H_2O$$

问当 $a_{H^+}=1, a_{Fe^{2+}}=1, p_{O_2}=p^{\ominus}=100\text{kPa}$ 时反应向哪个方向进行?

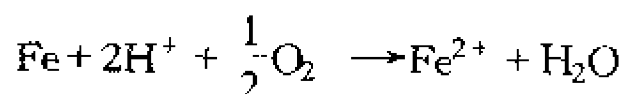
解　首先将反应设计成电池反应,将氧化反应放在电池负极,将还原反应放在电池正极



$$Fe + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H_2O$$

(−)极　$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

(+)极　$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow H_2O$



$$Fe + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H_2O$$

按此电池反应设计成电池



$$Fe|Fe^{2+}(a) \vdots H^+(aq)|O_2(g)|Pt$$

电池电动势为

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{H_2O}}{a_{Fe} \cdot a_{H^+}^2 \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

已知 $a_{H^+}=1, a_{Fe^{2+}}=1$。纯固体 $a_{Fe}=1, a_{H_2O}\approx 1, a_{O_2}=\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}=1$,则上式变为

$$E = E^{\ominus} = \phi^{\ominus}_{H^+|O_2|H_2O} - \phi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}$$

查表得 $E=E^{\ominus}=1.229\text{V}-(-0.440\text{V})=1.669\text{V}>0$,则

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -2FE < 0$$

表明在室温下 Fe 在上述分质中的腐蚀能自发进行。

3. 求氧化还原反应的标准平衡常数

将化学反应设计成电池反应,求 $E^{\ominus}$。根据

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus$$

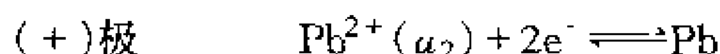
$$\ln K_a^\ominus = \frac{zFE^\ominus}{RT}$$

例 12－6　在 298K 时，求反应 $Sn + Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb + Sn^{2+}$ 的标准平衡常数。

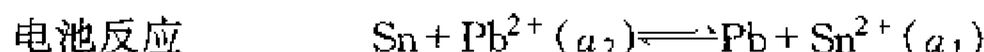
解　将此反应设计成电池反应并写出电极反应



(－)极　　$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+}(a_1) + 2e^-$



(＋)极　　$Pb^{2+}(a_2) + 2e^- \rightleftharpoons Pb$



电池反应　　$Sn + Pb^{2+}(a_2) \rightleftharpoons Pb + Sn^{2+}(a_1)$

$$E^\ominus = \phi^\ominus_{Pb^{2+}|Pb} - \phi^\ominus_{Sn^{2+}|Sn} = -0.216V - (-0.136V) = 0.010V$$

$$\lg K_a^\ominus = \frac{2\times 96\,484.6\times 0.010}{2.303\times 298.15\times 8.314}$$

$$K_a^\ominus = 2.97$$

即将 Sn 插入到 Pb^{2+} 溶液中，平衡时 $a_{Sn^{2+}}/a_{Pb^{2+}}$ 之比值为 2.97。

4. 求难溶盐的溶度积和络离子的不稳定常数

例 12－7　试设计电池计算 25℃时 AgBr 的溶度积。

解　AgBr 的溶解反应为

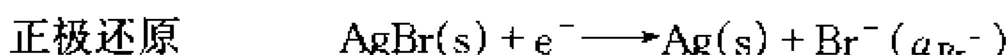


$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(a_{Ag^+}) + Br^-(a_{Br^-})$$

为设计电池，将此反应分解为氧化和还原两部分

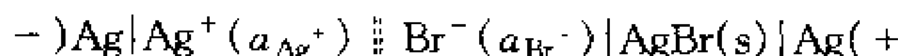


负极氧化　　$Ag(s) \longrightarrow Ag^+(a_{Ag^+}) + e^-$



正极还原　　$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(a_{Br^-})$

构成下列电池



$$-)Ag|Ag^+(a_{Ag^+}) \,\|\, Br^-(a_{Br^-})|AgBr(s)|Ag(+$$

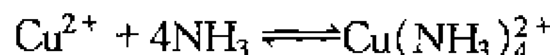
溶解平衡时 $\ln K_a^\ominus = \ln K_{sp}^\ominus = \frac{E^\ominus}{RT/F} = (\phi^\ominus_{Br^-|AgBr,Ag} - \phi^\ominus_{Ag^+|Ag})/(RT/F)$

查表得 $\phi^\ominus_{Br^-|AgBr|Ag} = 0.071\,1V$，$\phi^\ominus_{Ag^+|Ag} = 0.799V$，则

$$\lg K_{sp}^\ominus = (0.071\,1 - 0.799)/0.059\,17 = -12.31$$

$$K_{sp}^\ominus = 4.9\times 10^{-13}$$

例 12－8　Cu^{2+} 离子与 NH_3 在水溶液中按下式生成 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 铬离子



$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$$

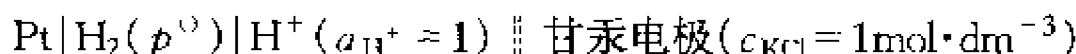
试设计电池计算该络合反应的不稳定常数 $K_{不稳定}$。

解　问题归结于如何求溶液中残留的 Cu^{2+} 浓度。现设计如下电池，并测得电动势为 E



$$Cu|Cu^{2+}(m_{Cu^{2+}}), NH_3(m_{NH_3}) \,\|\, 甘汞电极(c_{KCl} = 1mol\cdot dm^{-3})$$

由于该甘汞电极与标准氢电极所组成的电池



$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(p^{\ominus})|\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}=1)\,\|\,\text{甘汞电极}(c_{\mathrm{KCl}}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$$

其电动势 E 即为甘汞电极电势 $\phi_{\text{甘汞}}(c_{\mathrm{KCl}}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$,其值可由表 12-3 查得。将上述二电池相减,得电池



$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(p^{\ominus})|\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}=1)\,\|\,\mathrm{Cu^{2+}}(m_{\mathrm{Cu^{2+}}}),\mathrm{NH_3}(m_{\mathrm{NH_3}})|\mathrm{Cu}$$

其电动势[即电极 $\mathrm{Cu^{2+}}(m_{\mathrm{Cu^{2+}}}),\mathrm{NH_3}(m_{\mathrm{NH_3}})|\mathrm{Cu}$ 的电极电势]应为 $\phi_{\text{甘汞}}(c_{\mathrm{KCl}}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})-E$,电池反应为



$$\mathrm{H_2}(p^{\ominus})+\mathrm{Cu^{2+}}(a_{\mathrm{Cu^{2+}}})\longrightarrow 2\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}=1)+\mathrm{Cu}$$

根据 Nernst 公式,该电池电动势与活度的关系为

$$\phi_{\text{甘汞}}(c_{\mathrm{KCl}}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})-E=(\phi^{\ominus}_{\mathrm{Cu^{2+}}|\mathrm{Cu}}-\phi^{\ominus}_{\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2}})-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}}$$

式中 $\phi^{\ominus}_{\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2}}=0$,$\phi^{\ominus}_{\mathrm{Cu^{2+}}|\mathrm{Cu}}$由表可查,由此可计算 $a_{\mathrm{Cu^{2+}}}$。如近似 $\gamma=1$,则

$$a_{\mathrm{Cu^{2+}}}\approx m_{\text{残留}\mathrm{Cu^{2+}}}$$

$$a_{\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}}\approx m_{\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}}=m_{\mathrm{Cu^{2+}}}-m_{\text{残留}\mathrm{Cu^{2+}}}$$

$$a_{\mathrm{NH_3}}\approx m_{\text{残留}\mathrm{NH_3}}=m_{\mathrm{NH_3}}-4m_{\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}}$$

即得

$$K_{\text{不稳定}}=a_{\mathrm{Cu^{2+}}}\cdot a^4_{\mathrm{NH_3}}/a_{\mathrm{Cu(NH_4)_4^{2+}}}$$

25℃时,一次典型的测定为:$m_{\mathrm{Cu^{2+}}}=0.020\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$,$m_{\mathrm{NH_3}}=0.50\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$,$E=0.260\mathrm{V}$。已知 $\phi_{\text{甘汞}}(c_{\mathrm{KCl}}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})=0.280\ 1\mathrm{V}$,$\phi^{\ominus}_{\mathrm{Cu^{2+}}|\mathrm{Cu}}=0.337\mathrm{V}$,求得 $a_{\mathrm{Cu^{2+}}}=1.9\times10^{-11}$,说明绝大部分 $\mathrm{Cu^{2+}}$ 已络合

$$K_{\text{不稳定}}=\frac{1.9\times10^{-11}\times(0.50-4\times0.020)^4}{0.020}=2.9\times10^{-11}$$

5. 确定标准电极电势,计算平均活度系数

例如,为确定氯化银电极在 25℃时的标准电极电势,并计算不同浓度 HCl 溶液的 $\gamma_{\pm}$,可设计下列电池



$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(p^{\ominus})|\mathrm{HCl}(m)|\mathrm{AgCl(s)}|\mathrm{Ag}$$

这一电池的标准电动势,即 $\mathrm{Cl^-}|\mathrm{AgCl(s)}|\mathrm{Ag}$ 电极的标准电极电势 $\phi^{\ominus}_{\mathrm{Cl^-}|\mathrm{AgCl(s)}|\mathrm{Ag}}$。电池反应为



$$\mathrm{H_2}(p^{\ominus})+2\mathrm{AgCl(s)}\longrightarrow 2\mathrm{Ag(s)}+2\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}})+2\mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})$$

电动势可表达为

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Cl^-}})^2=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Cl^-}})$$

$$=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln(a_{\pm})^2=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\left(\gamma_{\pm}\cdot\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^2$$

对1-1型电解质，$m_{\pm}=m$，上式可整理为

$$E+0.1183\lg(m/m^{\ominus})=E^{\ominus}-0.1183\lg\gamma_{\pm} \qquad (12-84)$$

由此可见，$E+0.1183\lg(m/m^{\ominus})$与$\lg\gamma_{\pm}$间应有线性关系。按Debye-Hückel极限公式，在HCl的浓度很稀时

$$\lg\gamma_{\pm}=-0.509|z_{+}z_{-}|\sqrt{I}=-0.509\sqrt{m}$$

将上式代入式(12-84)，得

$$E+0.1183\lg(m/m^{\ominus})=E^{\ominus}+0.0602\sqrt{m} \qquad (12-85)$$

因此，若以$E+0.1183\lg(m/m^{\ominus})$为纵坐标，$\sqrt{m}$为横坐标作图，在稀溶液范围内应是一条直线，直线的截距亦即$(E+0.1183\lg m/m^{\ominus})_{m\to 0}$就是$E^{\ominus}$。由不同$m$时实验测得的电动势按上法作图，所得$E^{\ominus}$即为$\phi^{\ominus}_{Cl^{-}|AgCl,Ag}$。此法被广泛用来确定各种电极的标准电极电势。

将式(12-84)重新整理得

$$\lg\gamma_{\pm}=\frac{1}{0.1183}(E^{\ominus}-E)-\lg(m/m^{\ominus})$$

在一定m值，实验测得$E^{\ominus}$和E，即可求得$\gamma_{\pm}$。

6. 测定溶液的pH

pH定义为

$$pH\equiv-\lg a_{H^{+}} \qquad (12-86)$$

原则上讲，电极反应中有H^{+}离子参加的任何电极都可用来测定溶液的pH，例如氢电极，但它极易受沾污而失效，实际上很少应用。一般常用的电极是玻璃电极、锑电极和氢醌电极。选取其中一个与参比电极(常用的是甘汞电极、氯化银电极)插在被测溶液中组成如下的电池

测pH的电极|被测溶液($a_{H^{+}}$)‖参比电极

测定其电动势E就可以计算被测溶液的pH(参阅式12-27)。通过溶液pH的测定，可测量Brønsted广义酸、广义碱在水中的离解平衡常数pK_a、pK_b值以及络合物生成平衡常数。

7. 电势滴定

在滴定中，溶液中离子浓度随试剂的加入而变化。插入一个能与该离子进行可逆反应的指示电极，再放一个参比电极，组成电池。测定电池电动势E随加入试剂量变化的曲线，曲线上斜率最大处即为滴定终点。在终点附近，浓度变化突变，电池电动势E突变。

12.3.9 化学电源

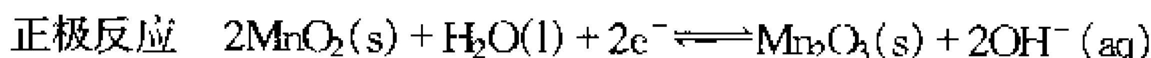
化学电源就是实用的Galvanic电池，电能来源于化学反应，即化学反应在设计的

电池中发生，使化学能直接转变为电能，以提高能量的利用效率。按其使用的特点可分为三类：(1)一次电池(primary cell)，这类电池当电池中的反应物质在进行一次电化学反应放电，全部消耗尽后，不能再使用而被废弃。(2)二次电池(secondary cell)，也称蓄电池(storage cell)，这类电池可以多次反复使用，放电后可以充电使反应物复原。(3)连续电池(continuous cell)，也称燃料电池(fuel cell)，这类电池因其中的反应物质是连续不断地从电池外供给，所以可以不断地放电使用。

12.3.9.1　一次电池

俗称干电池(dry cell)就属于一次电池，它是由负极 Zn 电极和正极碳电极插入二氧化锰、氯化铵和氯化锌配制成的糊状物中构成的。电池的

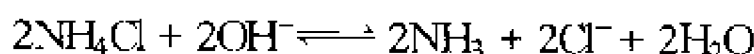

负极反应　$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

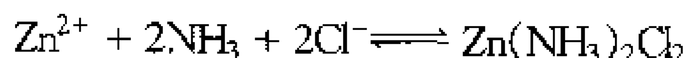

正极反应　$2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons Mn_2O_3(s) + 2OH^-(aq)$


电池反应　$Zn + 2MnO_2(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-(aq) + Mn_2O_3(s)$


电池图式　$Zn|ZnCl_2(aq) + NH_4Cl(aq)|MnO_2|C$

反应放出的 OH^- 离子与 NH_4Cl 反应生成 NH_3，NH_3 与 Zn^{2+} 离子反应生成难溶盐 $Zn(NH_3)_2Cl_2$，即


$$2NH_4Cl + 2OH^- \rightleftharpoons 2NH_3 + 2Cl^- + 2H_2O$$

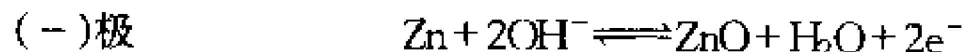

$$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2Cl^- \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2Cl_2$$

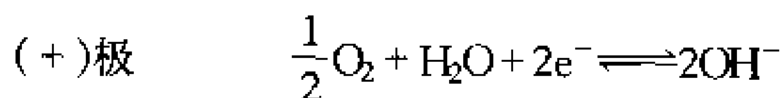
但是上列两反应并不是发生在电极上，不能当作电极反应，对电池电动势也不产生影响。干电池的开路电压一般为 1.5V，但其电容量较小，使用寿命不长。

锌-空气电池也是一次电池，电池图式为


$$Zn|KOH(30\%)O_2|C$$

负极的主要材料是锌粉；正极的主要材料是活性炭，疏水剂(如聚乙烯，聚四氟乙烯)，催化剂(如银)；电解液是氢氧化钾水溶液；隔膜材料常用玻璃纸、维尼龙纸、水化纤维素纸等；外壳由塑料制成。电极及电池反应为


(－)极　$Zn + 2OH^- \rightleftharpoons ZnO + H_2O + 2e^-$


(＋)极　$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$


电池反应　$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons ZnO$

锌-空气电池的工作电压一般在 1.0～1.2V 左右。它的最大优点是比能量较高，可以在不同电流密度下工作而保持电压平稳，特别是在高电流密度下工作。所以锌-空气电池在国防工业、交通运输以及一般国民经济中都有广阔的前途。

12.3.9.2 二次电池

1. 酸性蓄电池

俗称铅蓄电池就属于二次电池，其图解式为



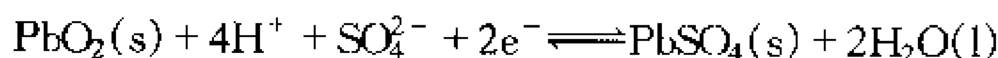
$$Pb|PbSO_4(s)|H_2SO_4(aq)|PbSO_4(s)|PbO_2(s)|Pb'$$

此电池的负极是 Pb-$PbSO_4$ 电极，电极反应为



$$Pb + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^-$$

正极是氧化-还原电极 $Pb|PbO_2,PbSO_4|SO_4^{2-},H^+$，电极反应为



$$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

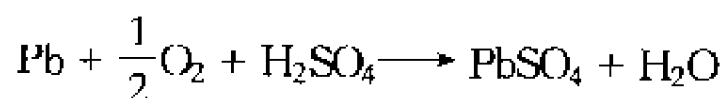
电池反应为



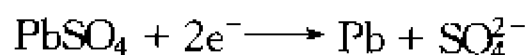
$$Pb + PbO_2(s) + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

由电池反应式可知，此电池的电动势只与硫酸的活度有关。例如，25℃时硫酸21.4wt%为2V。

铅酸蓄电池的生产已有100多年的历史，其特点是电池电动势较高、结构简单、使用范围大、电容量大，而且原料来源丰富、价格低廉，但也存在比较笨重、防震性差、自放电较强、有 H_2 放出，如不注意易引起爆炸等缺点。铅蓄电池主要用于汽车起动电源、拖拉机、小型运输车和实验室中。目前使用的铅蓄电池都已实现了免维护密封式结构，这是铅蓄电池在原理和工艺最大的改进。传统的铅酸蓄电池由于反复充电使水份有一定的消耗，使用者需要补充蒸馏水加以维护。同时在充电后期或过充电时会造成正极析氧和负极析氢，因而电池不能密封，给使用的方式带来不便。现今采用负极活性物质(Pb)过量，当充电后期，只是正极析氧而负极不产生氢气。同时，产生的氧气通过多孔膜、电池内部上层空间等位置到达负极，氧化海绵状的铅，反应式为



$$Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$$



$$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

这样可以减少维护或免维护，同时负极过量而发生氧再复合过程，不会使气体溢出，使铅蓄电池制成密封式。此外，在电极材料上由原来的铅锑合金更新为超电势较高的铅钙合金，使负极活性物质的量大于正极活性物质的量，使电解液减少到致使电极露出液面的程度，并选择透气好的隔板，氧气在负极被吸收，以达到密封的目的。

2. 碱性蓄电池

以KOH、NaOH水溶液作为电解质的蓄电池统称为碱性蓄电池，包括铁镍、镉镍、氢镍、氢化物镍以及锌银蓄电池。

1) 镉-镍电池



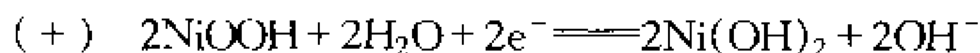
$$\mathrm{Cd|KOH(aq)|NiOOH}$$



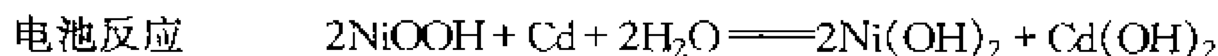
或　$$\mathrm{Cd(s)|Cd(OH)(s)|KOH(aq)|Ni(OH)_2(s)|NiOOH(s)}$$



电极反应(－)　$$\mathrm{Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e}$$



(＋)　$$\mathrm{2NiOOH + 2H_2O + 2e^- = 2Ni(OH)_2 + 2OH^-}$$



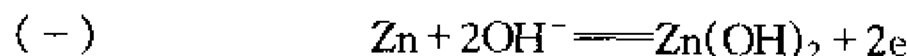
电池反应　$$\mathrm{2NiOOH + Cd + 2H_2O = 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2}$$

镉镍蓄电池与铅酸蓄电池相比有许多优越之处，它的寿命长、自放电小、低温性能好、耐过充放电能力强、电池能任何方位使用、无需维护。其缺点是在高温和浮充使用时不如铅酸电池好，有记忆效应，成本比铅酸蓄电池高。镉镍电池是使用最广泛的化学电源之一，小至电子手表、电子计算器、电动玩具、电动工具、电子计算机的不间断电源等，大至矿灯、航标灯乃至行星探测器、大型逆变器等。密封式镉镍电池最初用于飞机起动、火箭和导弹上，从而开创了这种碱性蓄电池在空间应用的领域。我国科学实验卫星就是卫星表面有 28 块太阳能电池方阵与镉镍电池组配对，卫星处在阴影期间由镉镍电池组供电，两者共同作为卫星的工作电源。应该指出，由于镉电极的污染，使镉镍电池的研制和生产受到很大限制，代之而起的是氢镍电池等。

2) 锌-银电池



$$\mathrm{Zn|KOH(aq)|Ag_2O|Ag}$$



(－)　$$\mathrm{Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e}$$



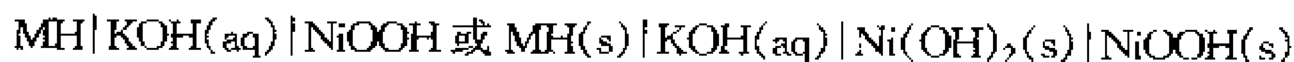
(＋)　$$\mathrm{Ag_2O + H_2O + 2e^- = Ag + 2OH^-}$$



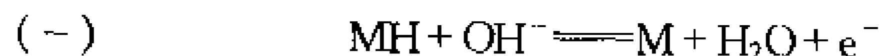
$$\mathrm{Ag_2O + Zn + H_2O = Ag + Zn(OH)_2}$$

锌银电池轻而小，又适于大功率放电，但由于使用贵金属而价格高。

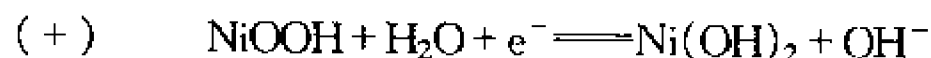
3) 金属氢化物-镍电池



$$\mathrm{MH|KOH(aq)|NiOOH}\ 或\ \mathrm{MH(s)|KOH(aq)|Ni(OH)_2(s)|NiOOH(s)}$$



(－)　$$\mathrm{MH + OH^- = M + H_2O + e^-}$$



(＋)　$$\mathrm{NiOOH + H_2O + e^- = Ni(OH)_2 + OH^-}$$



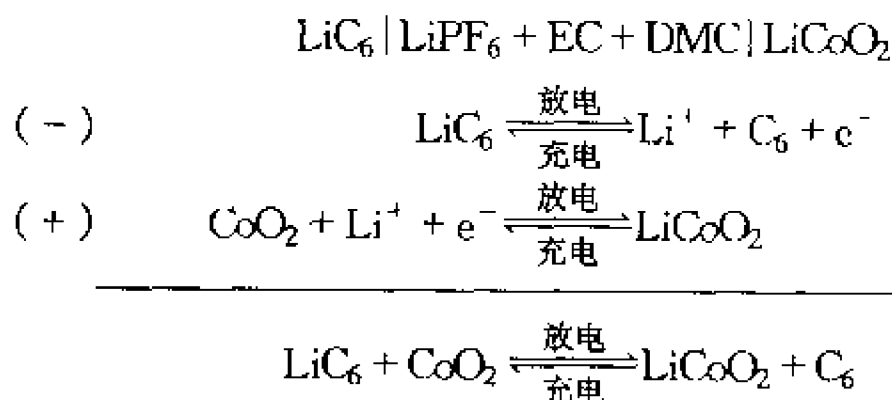
$$\mathrm{MH + NiOOH = M + Ni(OH)_2}$$

式中 MH 代表 $\mathrm{LaNi_5H_6}$，这种贮氢材料主要是某些过渡金属、合金、金属间化合物。由于其特殊的晶格结构等原因，氢原子比较容易透入金属晶格的四面体或八面体间隙位中，并形成金属氢化物。与至今尚在广泛应用的镉镍电池相比，Ni/MH 电池具有以下显著优点：(1)能量密度高，同尺寸电池，容量是 Ni/Cd 电池的 1.5～2 倍；(2)无镉污染，所以 Ni/MH 电池又称为绿色电池；(3)可大电流快速充放电；(4)电池工作电压也为 1.2V，与 Ni/Cd 电池有互换性。由于以上特点，Ni/MH 电

池在小型便携电子器件中获得了广泛应用，已占有较大的市场份额，随着研究工作的深入和技术的不断发展，Ni/MH 电池在电动工具、电动车辆和混合动力车上也正在逐步得到应用，形成新的发展动力。20 世纪 90 年代，Ni/MH 电池已进入产业化阶段，日本居于世界前列，美国、德国在其后。我国稀土资源丰富，近来也有一定数量的 Ni/MH 电池投入市场。

3. 锂离子电池

锂是金属中最轻的元素，且标准电极电势为 −3.045V，是金属元素中最负的一个元素。自 20 世纪 70 年代以来，以金属锂为负极的各种高比能量锂原电池分别问世，并得以广泛应用。其中，由层状化合物 γ、β 二氧化锰作正极、锂作负极和有机电解液构成的锂原电池获得了最为广泛的应用，它是照相机、电子手表、计算器、各种具有存储功能电子器件或装置的理想电源。1990 年，日本索尼公司宣称，采用可以使锂离子嵌入和脱嵌的碳材料代替金属锂，采用可以脱嵌和可逆嵌入锂离子的高电位氧化钴锂作正极材料，以与正负极能相容的 $LiPF_6-EC+DEC$ 作为电解质溶液（EC：碳酸乙烯酯，DMC：二甲基碳酸酯），终于研制出新一代实用化的新型锂离子蓄电池。这种新型蓄电池具有高的工作电压（平均工作电压 3.6～3.7V）和高的比能量（$100Wh\cdot kg^{-1}$以上）；此外还具有低的自放电（约 6%/月）、长循环寿命（71 000 次）、无记忆效应和无污染等特点。



$$LiC_6|LiPF_6+EC+DMC|LiCoO_2$$

$$(-)\qquad LiC_6 \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} Li^+ + C_6 + e^-$$

$$(+)\qquad CoO_2 + Li^+ + e^- \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} LiCoO_2$$

$$LiC_6 + CoO_2 \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} LiCoO_2 + C_6$$

12.3.9.3　燃料电池

以氢-氧燃料电池为例，电池的装置示意图如图 12－20 所示，其图解式为



$$C|H_2(g)|NaOH(aq)|O_2(g)|C'$$

两电极为多孔性石墨，H_2 气和 O_2 气连续不断地通入电极并扩散到电极孔中，电解质溶液也有一部分扩散到电极孔中。每一个电极起催化电极反应的作用。在阳极上发生 H_2 氧化成 H^+ 离子反应：$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$，$H^+$ 离子又被 OH^- 离子中和：$2H^+ + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O$，所以净反应是：$H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$。在阴极上发生 O_2 还原成 OH^- 离子反应：$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$。电池反应为 $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$。在电极的催化作用下，$H_2$ 和 O_2 反应生成水，从电池内排放出，电池的电压约为 1V。

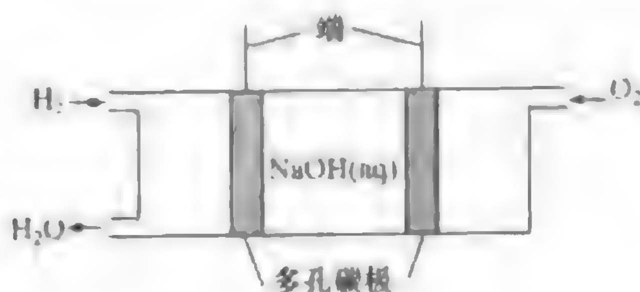


图 12 - 20　燃料电池

利用碳氢化合物(如 CH_4、C_2H_6、C_3H_8 等)作为燃料来代替氢，也是一种燃料电池。例如，以 C_3H_8 作为阳极气体来代替氢气，其电极反应为 $C_3H_8 + 6H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 20H^+ + 20e^-$，电池反应为 $C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$。催化碳氢化合物的阳极氧化反应的电极材料需用铂，从价格上来说比较昂贵，难以推广使用。

燃料电池与热机不同，它是将化学能直接转变为电能的装置，没有中间热步骤，所以能量利用率不受 Carnot 定理限制。在理论上，能量利用率可达 100%，而环境污染少，故制造一个价格低廉的好的燃料电池，具有重大的实际意义。

20 世纪 70 年代，燃料电池成功地用来给 Apollo 登月飞船提供电力。目前，燃料电池已作为美国"天空实验室"、"哥伦比亚号"航天飞机的主要电源。从几瓦到几千瓦小功率燃料电池早已在潜艇、灯塔、无线电台等方面应用。现在，人们又把电动汽车的动力寄希望于燃料电池。

12.4　不可逆电极过程

无论是原电池还是电解池，在工作时都有一定的电流通过，因而实际发生在电极表面上的电化学反应都是不可逆过程。可逆电池则是实现电化学过程的理想标准。

不可逆电极过程的特征如下：(1)电极反应只有在电场作用下才能发生；(2)对整个电化学过程，电极反应只完成了半反应；(3)电极反应速率不仅与电极附近反应物浓度、产物浓度、电极材料、电极表面状态有关，在很大程度上还决定于电极所处电势有关。研究电极过程主要是寻找电极反应的动力学规律以及影响电极反应速率的诸因素。

电极反应速率的表示。根据反应速率的定义，有

$$J = \dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B}{dt} \tag{12-87}$$

法拉第定律指出：电极上发生反应的析出物质 B 的物质的量为

$$n_B = \frac{It}{zF} \tag{12-88}$$

将式(12 - 88)代入式(12 - 87)，得

$$J=\frac{1}{\nu_{\rm B}z}\frac{I}{F} \qquad (12-89)$$

若电极表面积为 S，则单位电极表面的反应速率 r 为

$$r=\frac{1}{\nu_{\rm B}zF}\frac{I}{S}=\frac{i}{\nu_{\rm B}zF} \qquad (12-90)$$

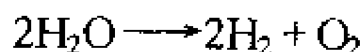
式中 i 为电流密度。式(12-90)可表示为

$$i=\nu_{\rm B}zFr=zFr_{\rm B} \qquad (12-91)$$

式中 r 是反应速率，$r_{\rm B}$ 是物质 B 的生成速率。这正是以电流密度 i 代替 r 描述电极反应速率的依据。

12.4.1 电解与分解电压

电流通入电解质溶液而引起化学变化的过程称为电解。它是化工、冶金的重要生产手段之一。实现电解过程的装置称为电解池。在原电池中进行的反应是 Gibbs 函数减小的反应。而在电解池中进行的反应是 Gibbs 函数增大的反应。电解与相应原电池进行的过程正好相反。例如图 12-21 所示的电解池内进行的水的电解反应



$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$$

正好是原电池



$$-)\,Fe|H_2(p^\ominus)|KOH(c)|O_2(p^\ominus)|Ni\,(+$$

的电池反应的逆反应。因此，要使电解发生，施加在两极上的外电压不能小于相应原电池的可逆电动势。使电解质溶液发生电解所必须的最小电压称为分解电压。

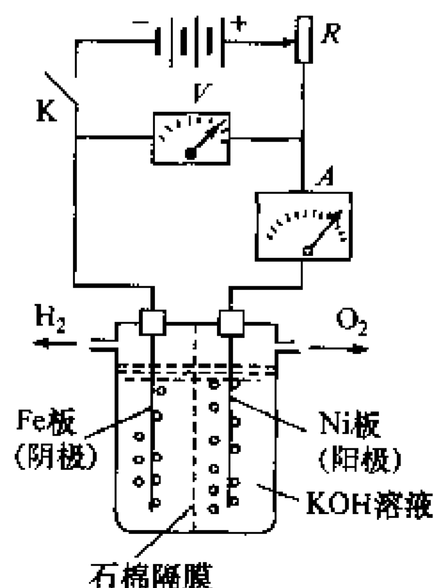


图 12-21 水的电解电池

分解电压可以由实验测得，例如水的电解，可测得电流 I 随外加电压 V 的变化曲线，如图 12-22所示。

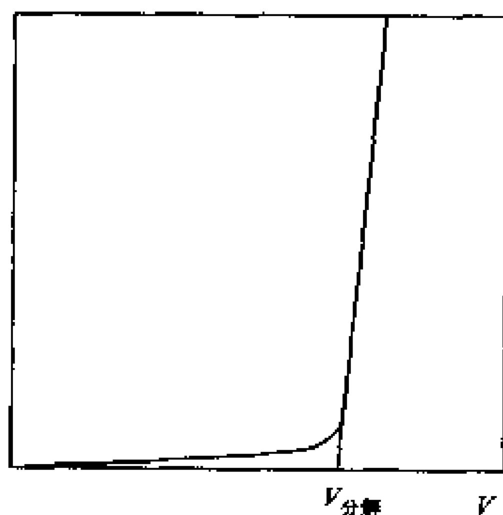


图 12-22 分解电压对电流的曲线

由曲线可见，当开始增加电压时，电流增加极慢，这时在电极上观察不到有电解发生。这是由于开始通电时，两个电极上分别产生的处于吸附状态的微量氢和氧组成了一个原电池，它的电动势与外加电压相反，阻碍了电解的进行。照理电流应该是等于零的，然而由于电极上产物的扩散，还是造成有极微的电流通过。随着电压的进一步增加，电极上产物饱和的程度加大，当产物氢和氧以气泡逸出时，电流就直线上升，这表明电解开始发生。将这直线延长与 V 轴相交，这一交点的电压

即为电解水所需的最小电压,称为分解电压。这是理论分解电压,它应等于相应的可逆原电池的电动势 E。实际分解电压均大于理论分解分压,这是由于电极极化所致。

当外加电压等于分解电压时,两电极的电势分别称为氢和氧的析出电势。

12.4.2 极化和超电势

12.4.2.1 电极极化

当电极上无电流通过时,电极处于平衡状态,与之相对应的电势称平衡电极电势,即可逆电极电势,用 ϕ_0 表示,遵守 Nernst 电极电势公式。随着电极上电流密度的增加,电极的不可逆程度愈来愈大,电极电势对平衡电极电势的偏离亦愈来愈远。我们将电流通过电极时,电极电势偏离平衡电极电势的现象称为电极的极化。有电流流过电极时,此时电极称为极化电极,相应的电势称为极化电极电势或称不可逆电极电势。阳极极化时,电极电势偏离可逆电极电势向正方向移动,阳极电极电势用 ϕ_a 表示。阴极极化时,电极电势向负方向移动,阴极极化电势用 ϕ_c 表示。

12.4.2.2 超电势

1. 定义

在某一电流密度下的电极电势与平衡电极电势的差值的绝对值称为超电势或过电位。用符号 η 表示。η 的大小表示极化的程度。

阳极超电势 $$\eta_a = \phi_a - \phi_{a,0} \tag{12-92}$$

阴极超电势 $$\eta_c = \phi_{c,0} - \phi_c \tag{12-93}$$

这样,电解池在不可逆情况(通过电流时)下进行时,实际分解电压(外加电压)可表示为

$$\begin{aligned} V_{外加} &= E_{理分} + IR + \Delta E_{不可逆} \\ &= E_{可逆} + IR + \eta_a + \eta_c \end{aligned} \tag{12-94}$$

$E_{可逆}$是相应原电池的电动势,即理论分解电压。IR 是由于电池内溶液、导线和接触点等的电阻(不包括电极表面电阻)所引起的电势降(当电流通过时,相当于把 I^2R 的电能转化为热)。$\Delta E_{不可逆}$是由于电极极化所致。将式(12-92),(12-93)代入式(12-94),并在忽略 IR 的条件下,则有

$$V_{外加} = \phi_a - \phi_c = \phi_a + |\phi_c| \tag{12-95}$$

2. 超电势产生的原因

根据极化产生的不同原因,超电势可分为三类:

(1) 浓差超电势　由于电解过程中电极附近溶液的浓度和本体溶液(指离开电极较远,浓度均匀的溶液)浓度不同所造成的反电动势称为浓差超电势,此种极化称浓差极化。

(2) 电阻超电势　当电流通过电极时,在电极表面或电极与溶液的界面上往

往形成高电阻的一薄层或其他物质膜，从而产生表面电阻电势降称为电阻超电势，此极化称为电阻极化。

(3) 活化超电势　由于参加电极反应的某些粒子缺少足够的能量来完成电子的转移，因此需要提高电极电势，这部分提高的电势称为活化超电势。它与电极反应中某一个最缓慢步骤的反应活化能有关。此种极化称为电化学极化。

3. 超电势的测定

电极过程区别于一般化学过程就在于它的速率受电极电势的直接影响。当电流密度增大时即电极反应速率增大时，阴极电势向负方向移动(阳极电势向正方向移动)，也就是阴极超电势增加，因此电极反应速率与电极电势有着十分密切的关系。采用电极电势 $\phi_{不可逆}$(或 η)与电流密度 i 的关系来描述电极反应的动力学规律性是电极过程动力学的主要内容。$\eta \sim i$ 或 $\phi_{不可逆} \sim i$ 的关系称为极化曲线，测量 η 即测量极化曲线。测量超电势的装置如图 12－23 所示。甘汞电极的末端以直径 1mm 的鲁金毛细管贴近被测电极 1，电极 2 是辅助电极(例如 Pt 电极)。强烈搅拌以消除浓差极化。在这种情况下，当通过研究电极的电流密度不大时，测得的超电势就是活化超电势。测量步骤如下：

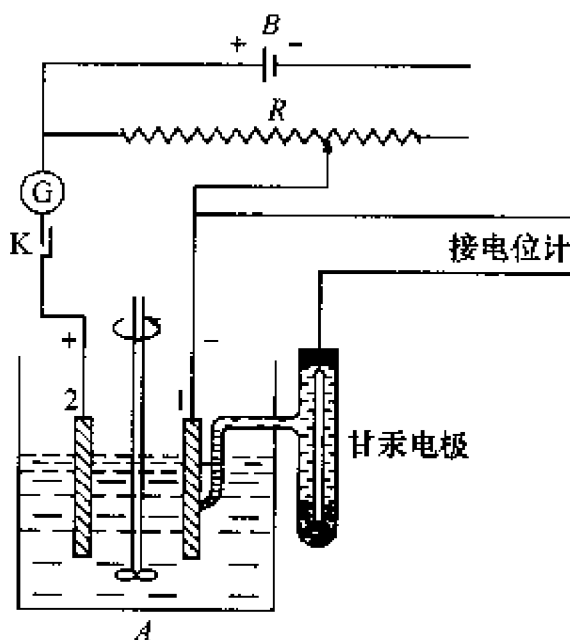


图 12－23　测定极化曲线的装置

(1) 测量不通过电流时电极的稳定电势值 $\phi_{稳定}(i=0)$。

(2) 电流由小到大，每次读取相应的稳定电势值(15min 内，电势变化不超过 1～3mV)。

(3) 在某一 i 时，$\phi_{不可逆}=\phi_{稳定}(i)-\phi_{稳定}(i=0)$，根据 Nernst 电极电势公式计算出 $\phi_{可逆}$，则在某一 i 时的超电势为

$$\eta_a = \phi_{不可逆} - \phi_{可逆}$$

$$\eta_c = \phi_{可逆} - \phi_{不可逆}$$

测得的极化曲线如图 12－24 所示。从图可见，实验测得的阴极和阳极的极化曲线是不同的。极化曲线常用来推测，验证电极反应的机理。影响超电势的因素很多，如电极材料，电极的表面状态，电流密度，温度，电解质的性质、浓度及溶液中的杂质等，因此，超电势测定的重现性不好。一般说来，析出金属的超电势较小，而析出气体特别是析出氢气、氧气的超电势很大。

4. 电解池与原电池极化的差别

对单个电极来说，阴极极化的结果电极电势变得更负，阳极极化的结果电极电势变得更正。

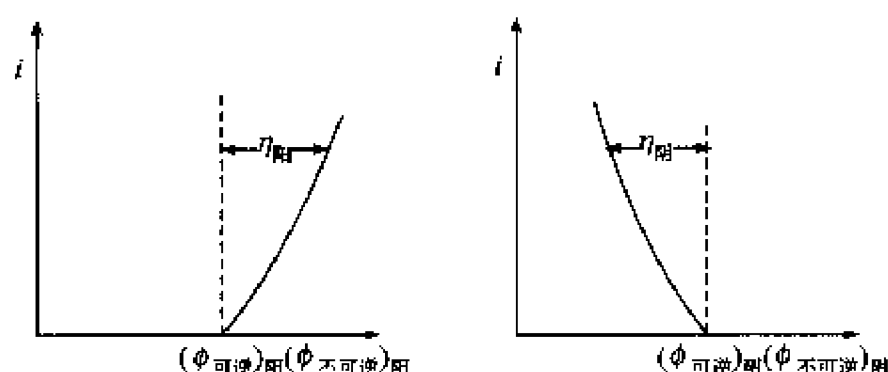


图 12-24　电极的极化曲线示意图

当两个电极组成电解池时,由于电解池的阳极是正极,阴极是负极,阳极电势的数值大于阴极电势的数值,所以在电流密度对电极电势的图中,阳极极化曲线位于阴极极化曲线右方,如图 12-25 所示。随着电流密度的增加,电解池端电压增大,也就是说,在电解时电流若增加,则消耗的能量也增多。

在原电池中恰恰相反。原电池的阳极是负极,阴极是正极,阳极电势数值比阴极小,因而在电流密度对电极电势的图中,阳极极化曲线位于阴极极化曲线左方,如图 12-26 所示。所以原电池端点的电势差随着电流密度的增大而减小,即随着电池放电电流密度的增大,原电池作出的电功减小。

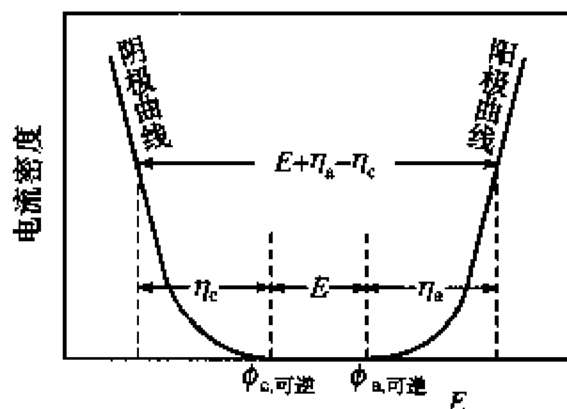


图 12-25　电解池的电流密度与电极和参比电极组成的原电池电动势的关系

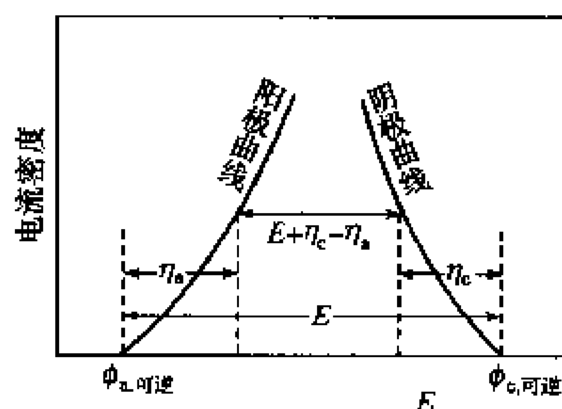


图 12-26　原电池的电流密度与电极和参比电极组成的原电池电动势的关系

12.4.2.3　电化学极化

电极反应属于复相催化反应一类。作为一般规律,反应粒子在电极上的放电过程,大体可想像经历如下几个步骤:

(1) 反应物从溶液中部扩散、迁移到电极附近的界面层。

(2) 反应物在界面层进行反应前的转化步骤,或称前置转化步骤(例如反应物在电极表面上的吸附)。

(3) 电极上的氧化还原反应,即电化学步骤。

(4) 生成物转化为稳定的产物形态,或者扩散离开电极表面,或者在电极表面

上形成沉积层(结晶)。

不言而喻,以上各步都有可能成为电极过程的控制步骤。而要分析每一个电极过程的动力学规律性也必须搞清楚究竟哪一步是左、右电极过程的最慢步骤。但应指出,即使对同一电极反应,由于反应条件变化,也容易引起控制步骤之变化。如果电极上的化学反应即电化学步骤成为电极过程的控制步骤,当电极电势偏离其平衡值时,电化学极化就上升为主导地位。这样,电极电势的任何变化对于电化学步骤乃至电极反应进行的速度将发生直接的影响。实践证明,许多气体电极反应以及金属的电沉积过程都表现出电化学极化的特征。其中以氢的析出反应被研究得最深刻。

1. 氢的析出反应

1) 实验结果

在以各种金属材料制成的电极上,氢离子在阴极上还原为氢气的过程



$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$$

都表现出较高的超电势,当消除浓差极化以后,超电势的产生归结为电化学极化所引起。根据氢析出超电势的大小,可把金属分为三大类。

		$i/A\cdot cm^{-2}$	η/V
(1)低超电势金属	镀铂的铂	5×10^{-5}	0.01
		0.005	0.035
(2)中超电势金属	金	0.02	0.77
	铁	0.08	0.82
	银	0.15	0.90
	镍	0.21	0.89
	铜	0.23	0.82
(3)高超电势金属	铅	0.64	1.09
	锌	0.70	0.75
	汞	0.78	1.10

2) 经验规律

1905年J.Tafel根据实验总结出具有普遍意义的Tafel方程,在高极化区(电流密度较大)有

$$\eta = a + b\lg i \qquad (12-96)$$

或

$$\eta = a + b\ln i \qquad (12-97)$$

式中 a 称为Tafel常量,是 $i = 1A\cdot cm^{-2}$ 时的超电势值,它与电极材料、电极表面状态、溶液组成以及实验温度有关。根据 a 值的大小可将金属材料对氢的超电势分

成高、中、低三等。易吸附氢的金属例如铂和钯的超电势较低，弱吸附氢的金属例如汞、锌的超电势较高。a 的大小基本上决定了超电势 η 的大小。a 愈大，则 η 愈大，表明反应不可逆程度愈大。式(12－97)中的 b 称为 Tafel 斜率，b 值决定于反应机理。在常温下，对高超电势的金属，式(12－96)中的 b 为 0.116V，对低超电势金属 b 值为 0.030V。

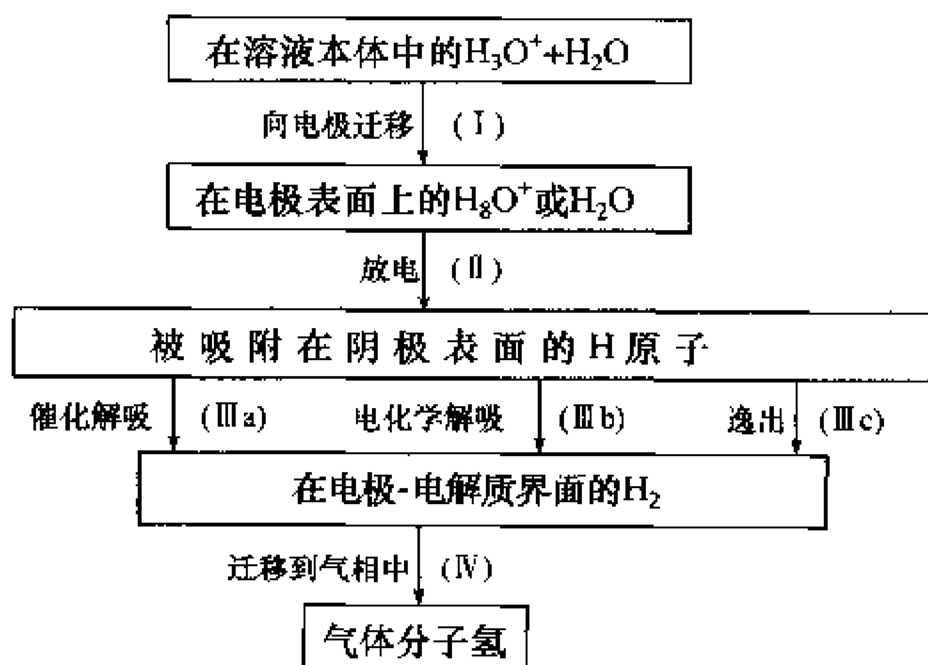
当电流密度很低时，η 与 i 的关系为

$$\eta = \frac{RT}{i^0 F} i \tag{12-98}$$

式中 i^0 称为交换电流密度。

3) 阴极析氢反应机理

关于阴极析氢机理，从 20 世纪 30 年代有很大发展，但不同的学派有不同的观点。大家共同认为氢的阴极析出过程可用下列图式表示。



这四个步骤中的任何一个步骤都可以是速度控制步骤，并引起超电势。在电化学极化的条件下，有关物质迁移障碍不是主要的。为了阐明氢析出的可能方式，排除同时发生的一些步骤的叠加，而只考虑缓慢步骤和析氢步骤。令 A 表示缓慢步骤，B 表示吸附原子氢脱除的最有效步骤。那么这两个步骤最可能的结合方式如表 12－5 所示。

表 12－5　氢阴极析出的缓慢步骤(A)和快速步骤(B)可能的结合

机　理	放　电	复　合	电化学吸附	溶解氢的脱除
Volmer-Tafel	A	B	—	—
Volmer-Heyrovsky	A	—	B	—
Tafel-堀内寿郎	—	AB	—	—
Heyrovsky-堀内寿郎	—	—	AB	—
扩散	—	—	—	AB

Volme-Tafel 机理：放电步骤缓慢进行，$H_{吸}$ 脱除以复合完成。

Volmer-Heyrovsky 机理：放电步骤缓慢进行，$H_{吸}$ 脱除以电化学解吸完成。上述两机理均称为迟缓放电理论。

Tafel-堀内寿郎机理：放电步骤快速进行，$H_{吸}$ 复合是速控步。

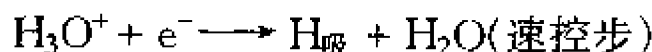
Heyrovsky-堀内寿郎机理：放电步骤快速进行，$H_{吸}$ 的电化学解吸是速控步。上述的两个机埋称为复合理论。

扩散机理：所有步骤都比电极表面邻近电解质层中溶解的分子氢脱出进行得快。

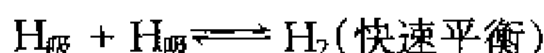
除去列举的机理以外，氢阴极析出反应的其他动力学步骤也是可能的。当反应发生的条件变化时，一个机理可能被另一个机理所代替。即使在同一电极上条件保持不变时，由于电极表面的不均匀性，可能出现这样一些部位，在那里氢析出反应以不同的方式进行。下面从不同机理推导电极过程动力学方程。

4）迟缓放电理论

迟缓放电理论提出的氢阴极析出反应机理为



$$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H_{吸} + H_2O（速控步）$$



$$H_{吸} + H_{吸} \rightleftharpoons H_2（快速平衡）$$

或



$$H_{吸} + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_2 + H_2O$$

反应速率
$$r = \vec{k}[H_3O^+] = A e^{-\frac{E_a}{RT}}[H_3O^+] \qquad (12-99)$$
式中 E_a 是电极反应活化能，对于阴极还原过程，E_a 与超电势的关系为
$$E_a = E_0 - \alpha zF\eta \qquad (12-100)$$
E_0 是 $\eta=0$ 时，电极处于平衡时的反应活化能
$$E_0 = -\alpha zF\phi_{可逆} \qquad (12-101)$$
α 是经验常数，在 0～1 之间，对上述反应，$z=1$。将式(12-100)代入式(12-99)得
$$r = A[H_3O^+]\exp[-(E_0 - \alpha F\eta)/RT] \qquad (12-101')$$
将式(12-101′)代入式(12-91)得
$$i = \nu_H zFr = FA[H_3O^+]e^{-\frac{E_0}{RT}}\exp(\alpha F\eta/RT) \qquad (12-102)$$
当温度及溶液组成均被确定时

令
$$FA[H_3O^+]e^{-\frac{E_0}{RT}} \equiv i^0 \qquad (12-103)$$
i^0 即为交换电流密度。将式(12-103)代入式(12-102)得
$$i = i^0\exp(\alpha F\eta/RT) \qquad (12-104)$$
$$\eta = -\frac{RT}{\alpha F}\ln i^0 + \frac{RT}{\alpha F}\ln i$$

$$= -\frac{2.303RT}{\alpha F}\lg i^0 + \frac{2.303RT}{\alpha F}\lg i \qquad (12-105)$$

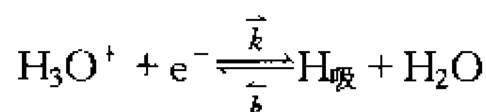
这就得到与 Tafel 方程 $\eta = a + b\lg i$ 相同的形式。并有

$$a = -\frac{2.303RT}{\alpha F}\lg i^0 \qquad (12-106)$$

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha F} \qquad (12-107)$$

当取 $\alpha = 0.5$,在 25℃时,$b = 0.118$V,这与高超电势金属的实验值相吻合。

从式(12-104)可看出交换电流密度 i^0 相当于 $\eta = 0$ 时的电流密度,其真实物理意义在于反映电极反应的可逆性。在 $\eta = 0$ 时,在平衡电极电势下,任何电极上都同时进行着两个相反的过程



还原过程和氧化过程,只不过两个过程进行的速度相等。我们把平衡状态下单位时间单位表面上所交换的电流密度称为交换电流密度,并以 i^0 表示。即平衡时,$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i^0$。由此可见,交换电流密度就是当电极处于平衡状态(即不被极化)时,发生在同一电极上的还原反应的绝对电流密度(或氧化反应的绝对电流密度),不是表观的净电流,此时表观净电流密度为 0,$\vec{i} - \overleftarrow{i} = i = 0$。实验指出,在各种电极上氢析出反应的 i^0 很不相同。从式(12-106)可看出,i^0 愈小,a 愈大,电极愈易被极化,η 愈大,电极的不可逆程度愈大。i^0 愈大,a 愈小,电极愈难被极化,η 愈小,电极的可逆程度愈大。

5) 复合理论

复合理论提出的反应机理为





$$r = \vec{k}a_{H_{吸}}^2$$

$$i = \nu_{H_2} zFr = F\vec{k}a_{H_{吸}}^2 = ka_{H_{吸}}^2 \qquad (12-108)$$

第一步处于平衡,可用 Nernst 电极电势公式

$$\phi_{H_3O^+/H_{吸}} = \phi^{\ominus}_{H_3O^+/H_{吸}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H_{吸}}}{a_{H_3O^+}}$$

将式(12-108)代入得

$$\phi_{H_3O^+/H_{吸}} = \phi^{\ominus}_{H_3O^+/H_{吸}} + \frac{RT}{F}\ln a_{H_3O^+} + \frac{RT}{2F}\ln k - \frac{RT}{2F}\ln i$$

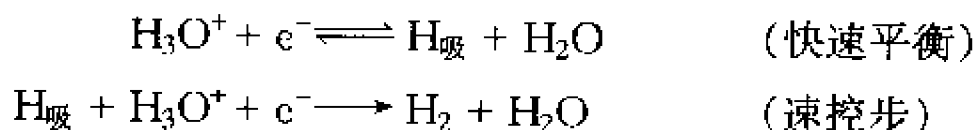
阴极超电势为

$$\eta_c = \phi_{平衡} - \phi_{H_3O^+/H_{吸}}$$
$$= \phi_{平衡} - \phi^{\ominus}_{H_3O^+/H_{吸}} - \frac{RT}{F}\ln a_{H_3O^+} - \frac{RT}{2F}\ln k + \frac{2.303RT}{2F}\lg i \qquad (12-109)$$

与 Tafel 方程相比得，在 25℃ 时，$b = \frac{2.303RT}{2F} \approx 0.030\text{V}$。这与低超电势金属的实验结果一致。这说明在 Pt，Pd 等低超电势的金属上，氢析出反应是按照复合脱附机理进行的。

6）电化学脱附机理

对于铁、钴、镍等一类中等超电势的金属，氢在这些电极上的析出机理比较复杂，很可能上述各步反应的速度相差不大，很难确切判断真实的控制步骤，或者说反应处于联合控制状态。在某些情况下，当电化学脱附上升为控制步骤时，其反应机理为



从此机理可推导出

$$\eta = a + \frac{2.303RT}{(1+\alpha)F}\lg i \qquad (12-110)$$

设 $\alpha = 0.5$，则 $b = 0.039\text{V}$（25℃ 时）。

7）氢超电势的实际应用

氢超电势的存在会使电解过程消耗更多的电能，从这个意义上说，应尽可能减小。例如电解法制氢气，燃料电池等应采用低超电势的电极材料。但在某些生产中例如湿法冶金，电解精练等，应用高超电势的金属作阴极可抑制产生氢气的副反应，提高电流效率。

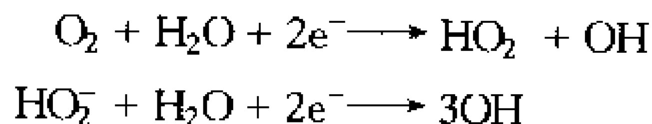
2．氧的电极过程

氧的电极过程十分复杂，不论是阴极还原还是阳极氧化（氧析出反应）都表现出高的超电势，Tafel 斜率 b 在 0.12V 左右。

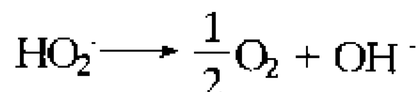
1）氧的阴极还原

通常认为氧的阴极还原有如下的历程。

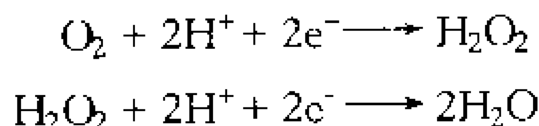
在碱性溶液中



或



在酸性溶液中



$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$$



或

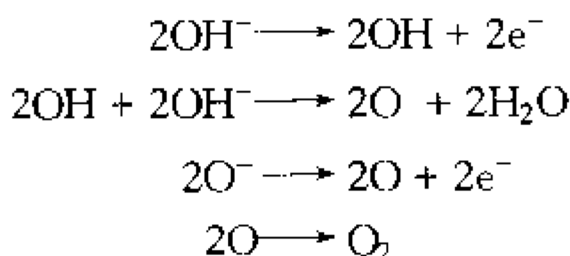
$$H_2O_2 \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$$

氧阴极还原机理的研究对研究燃料电池十分重要。

2) 氧的阳极析出反应

氧析出反应可能因为电解质溶液不同而以不同的途径进行。

在碱性溶液中



$$2OH^- \longrightarrow 2OH + 2e^-$$

$$2OH + 2OH^- \longrightarrow 2O^- + 2H_2O$$

$$2O^- \longrightarrow 2O + 2e^-$$

$$2O \longrightarrow O_2$$

在酸性溶液中其机理的研究更为复杂。



$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

阐明阳极析氧反应的动力学机理是一项非常艰巨的任务,尚有很多工作有待于进一步研究。

12.4.2.4 浓差极化

1. $\eta_{浓差}$与 i 的关系

如果电化学反应步骤进行很快,而通过电解池的电流密度又相当大时,电极附近的溶液层中,其电解质浓度必与中部溶液有差别,产生浓差极化。在不考虑液体的对流传质时,离子输送到电极附近以下列两方式进行:

(1) 电迁移　若 M^{z+} 离子的迁移数为 t_+,那么单位时间内到达阴极区的 M^{z+} 离子的物质的量为 $t_+ i/zF$。

(2) 浓差扩散　M^{z+} 在电极表面附近活度为 a_s,溶液中部为 a,扩散层厚度为 δ,M^{z+} 扩散系数为 D,则单位时间内扩散到界面层里的 M^{z+} 的物质的量为

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{\delta}(a - a_s)$$

当电极反应达到稳定态时,电极上还原速率必等于电迁移速率和浓差扩散速率之和,即

$$r_M = r_{扩散} + r_{电迁移}$$

又根据 $r_M = \frac{i}{zF}$,则有

$$\frac{i}{zF} = \frac{D}{\delta}(a - a_s) + \frac{t_+ i}{zF}$$

$$i=\frac{DzF}{(1-t_+)}(a-a_s)=\frac{DzF}{t\delta}(a-a_s) \qquad (12-111)$$

式中 $t=1-t_+$，代表除放电的 M^{z+} 离子以外，溶液中所有正、负离子的迁移数之和，若溶液中加入大量不参与电极反应的支持电解质，t 接近于 1，则式(12－111)化简为

$$i=\frac{DzF}{\delta}(a-a_s)=k(a-a_s) \qquad (12-112)$$

式(12－112)为浓差极化时，电流密度与界面层浓度以及中部溶液浓差的关系。在极限情况下，$a_s=0$，即离子一到电极界面立即被还原，此时电流密度增加到最大可能极限值

$$i_d=\frac{DzF}{\delta}a=ka \qquad (12-113)$$

i_d 称为极限电流，可由实验测定，由此可算出扩散层厚度 δ

$$\delta=\frac{DzF}{i_d}a \qquad (12-114)$$

在不搅拌时，δ 约有 0.05cm，强烈搅拌时，δ 迅速减小，但不会完全消失。

在扩散为控制步骤时，电极界面的电化学反应平衡不受破坏，可用 Nernst 方程计算出浓差极化时的电极电势，即



$$M_s^{z-}+2e^- \rightleftharpoons M$$

浓差极化时电极电势为

$$\phi=\phi^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_s} \qquad (12-115)$$

在无电流流过时，$a_s=a$

$$\phi_{平衡}=\phi^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a} \qquad (12-116)$$

则

$$\eta_{浓差}=\phi_{平衡}-\phi=\frac{RT}{zF}\ln\frac{a}{a_s} \qquad (12-117)$$

结合式(12－112)和式(12－113)有

$$\frac{a}{a_s}=\frac{i_d}{i_d-i}$$

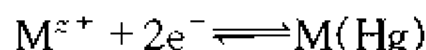
代入式(12－117)得

$$\eta_{浓差}=\frac{RT}{2F}\ln\frac{i_d}{i_d-i}=\frac{RT}{zF}\ln\frac{ka}{ka-i} \qquad (12-118)$$

可见在给定电流密度下，$\eta_{浓差}$随 i_d 增大而减小，而 i_d 又与 k 及 a 成正比。增大 k 的方法是加强搅拌以减小 δ 值。

2. 极谱分析的基本原理

极谱分析是利用滴汞电极上所形成的浓差极化来进行分析的一种方法。它是捷克化学家 Heyrovsky 所创立。当滴汞阴极的还原反应完全由浓差极化控制,并达到稳定态时



$$M^{z+}+2e^- \rightleftharpoons M(Hg)$$

令 a_s 为界面溶液中 M^{z+} 的活度,$a_{s,M}$ 为 M 在汞齐中的表面活度。根据 Nernst 方程,阴极还原电极电势为

$$\phi=\phi^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{s,M}}{a_s} \tag{12-119}$$

结合式(12 - 112)和(12 - 113)有

$$a_s=\frac{i_d-i}{k}$$

此外,汞齐浓度正比于电解电流密度的大小

$$a_{s,M}=k'i$$

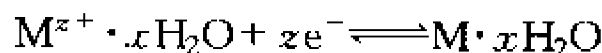
代入式(12 - 119)得

$$\begin{aligned}\phi&=\phi^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln(k'k)+\frac{RT}{zF}\ln\frac{i_d-i}{i}\\&=\phi_{1/2}+\frac{RT}{zF}\ln\frac{i_d-i}{i}\end{aligned} \tag{12-120}$$

$\phi_{1/2}$是 $i=\frac{1}{2}i_d$ 时的极化电势,称为半波电势。它与离子浓度无关,在给定温度和支持电解质溶液时,$\phi_{1/2}$完全由还原性质决定。对一定的物质,$\phi_{1/2}$有一定值,对不同的物质,$\phi_{1/2}$不同。因此半波电势 $\phi_{1/2}$值是极谱法对被测物定性的依据。又因 i_d-ka,实验测出 i_d 值就可分析溶液中还原物质的浓度,这是极谱法作定量分析的基础。

12.4.3　金属电沉积

金属离子或它们的络离子在阴极上还原为金属的过程,称为金属的电沉积。电沉积广泛引用于电解冶金、电解精炼、电镀、生产复制品和再生艺术品以及印刷电路。电沉积过程的步骤一般如下:(1)水合金属离子在电极表面吸附,形成吸附离子。(2)吸附离子在电极上被还原,形成保留有部分水合层的吸附原子



$$M^{z+}\cdot xH_2O+ze^- \rightleftharpoons M\cdot xH_2O$$

(3) 吸附的原子继续失去剩余的水化层,并进入金属晶格稳定下来。我们仅从极化角度讨论金属离子的阴极还原过程。

12.4.3.1 金属离子和氢离子共存时的电沉积

通常情况下,溶液中含有金属离子和 H^+ 离子。谁先在阴极上析出,决定于阴极极化电势,阴极极化电极电势愈正的优先在阴极上还原。对于氢析出,$\eta_{H_2}=\phi_{H^+|H_2,可逆}-\phi_{H^+|H_2,极化}$,则有

$$\phi_{H^+|H_2,极化}=\phi_{H^+|H_2,可逆}-\eta_{H_2} \tag{12-121}$$

对于 M^{z+} 阴极还原,$\eta_M=\phi_{M^{z+}|M,可逆}-\phi_{M^{z+}|M,极化}$,则

$$\phi_{M^{z+}|M,极化}=\phi_{M^{z+}|M,可逆}-\eta_M \tag{12-122}$$

可分四种情况:

(1) 在 $\phi_{M^{z+}|M,可逆}\gg\phi_{H^+|H_2,可逆}$,且 η_M 很小时,在阴极上只发生 M^{z+} 沉积,无氢气析出,电流效率可达100%。例如,铜在硫酸溶液中的电沉积。

(2) 在 $\phi_{M^{z+}|M,可逆}\ll\phi_{H^+|H_2,可逆}$ 且 η_{H_2} 不大,η_M 较大时,则 $\phi_{H^+|H_2,极化}\gg\phi_{M^{z+}|M,极化}$,只有 H_2 析出,无金属沉积出来。例如,工业上无法从水溶液中沉积出钨和钼。

(3) $\phi_{M^{z+}|M,可逆}\gg\phi_{H^+|H_2,可逆}$,$\eta_M$ 很大,使 $\phi_{M^{z+}|M,极化}$ 与 $\phi_{H^+|H_2,极化}$ 相近,在金属离子还原沉积时有氢析出,在电镀中这是常见的。金属与 H_2 气同时析出的条件为 $\phi_{H^+|H_2,极化}=\phi_{M^{z+}|M,极化}$。

(4) $\phi_{M^{z+}|M,可逆}\ll\phi_{H^+|H_2,可逆}$,$\eta_M$ 不大,η_{H_2} 很高时,在一定 i 时,M 和 H_2 同时析出,在较大 i 时,M 比 H_2 优先析出。例如,酸性镀锌液中,$\phi_{Zn^{2+}|Zn,可逆}=-0.8V$,$\phi_{H^+/H_2,可逆}=-0.36V$,$\eta_{H_2}=0.8V$,$\eta_{Zn^{2+}}\approx0$,则 $\phi_{Zn^{2+}/Zn,极化}=-0.8V$,$\phi_{H^+/H_2,极化}=-0.36-0.8=-1.16V$,所以先析出 Zn,镀锌的电流效率可达80%~90%。

金属沉积时,超电势的存在是不利的,因电解时多消耗电能。但超电势也有有利的一面,由于氢在一些金属上的超电势较高,因而使电化学序在氢以上的金属也能析出。因此能用电解法得到锌、铬、镍等金属而不会有氢气析出。即使电极电势很负的 Na 也可用汞阴极使 Na^+ 从溶液中分离出来,生成钠-汞齐而不会析出氢气(氢在汞上的超电势很高)。又如铅蓄电池在充电时,如果没有氢超电势,就不能使铅沉积到电极上,而只会放出氢气。

12.4.3.2 几种金属离子共存时的电沉积

溶液中同时含有几种不同的金属离子时,阴极沉积金属的顺序取决于它们的阴极析出电势。阴极析出电势愈正愈先析出。

例 12－9　在 25℃时，用铜电极电解 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $CuSO_4$ 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $ZnSO_4$ 溶液，当 $i=0.01\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时氢在铜上的超电势为 0.584V。而锌与铜的析出超电势可忽略不计，电解时阳极析出氧。(1)阴极上析出物的顺序怎样？(2)当开始析出锌时，溶液中剩余铜的浓度为多少？

解　(1)根据 $\phi_c=\phi_{可逆}-\eta_c$，求出各物质的极化电极电势。

对于氢：溶液pH＝7，$\eta_{H_2}=0.584\text{V}$

$$\phi_{H^+|H_2,可逆}=\phi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{p_{H_2}/p^{\ominus}}{a_{H^+}}$$

$$=(-0.05917\text{pH})\text{V}=(-0.05917\times 7)\text{V}$$

$$=-0.4141\text{V}$$

$$\phi_{c,H_2}=(-0.4141-0.584)\text{V}=-0.9981\text{V}$$

对于锌

$$Zn^{2+}+2e^-\longrightarrow Zn$$

$$\phi_{Zn^{2+}|Zn,可逆}=\phi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$=(-0.7628+\frac{0.05917}{2}\lg 0.1)\text{V}=-0.7924\text{V}$$

$$\eta_{c,Zn}\approx 0$$

$$\phi_{c,Zn}=\phi_{Zn^{2+}|Zn,可逆}-\eta_{c,Zn}=-0.7924\text{V}$$

对于铜

$$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu\quad \eta_{c,Cu}\approx 0$$

$$\phi_{Cu^{2+}|Cu,可逆}=\phi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$=(0.3402+\frac{0.05917}{2}\lg 0.1)\text{V}=0.3106\text{V}$$

$$\phi_{c,Cu}=\phi_{Cu^{2+}|Cu,可逆}-\eta_{c,Cu}=0.3106\text{V}$$

因为　$\phi_{c,Cu}>\phi_{c,Zn}>\phi_{c,H_2}$，所以析出顺序先铜后锌，最后析出氢。若控制阴极析出电势大于 －0.998 1V，就没有 H_2 析出。

(2) 开始析出锌时，阴极电极电势 $\phi_{c,Zn}=-0.7924\text{V}$，此时应有

$$\phi_{c,Zn}=\left(\phi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}\right)-\eta_{c,Cu}$$

$$-0.7924\text{V}=0.3402\text{V}+\frac{0.05917\text{V}}{2}\lg a_{Cu^{2+}}-0$$

$$a_{Cu^{2+}}=5.2\times 10^{-39}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

剩余铜离子浓度为 $5.2\times 10^{-39}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$。

12.4.3.3　同时沉积的条件

溶液中有两种金属离子 A^{z+}、$B^{z'+}$在阴极上同时析出(合金电镀)的条件是阴

极析出电势相等

$$\phi_{c,A}=\phi_{c,B}$$

$$\phi_{A,可逆}-\eta_{c,A}=\phi_{B,可逆}-\eta_{c,B}$$

或

$$\phi_A^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{A^{z+}}}-\eta_{c,A}=\phi_B^{\ominus}-\frac{RT}{z'F}\ln\frac{1}{a_{B}^{z+}}-\eta_{c,B}$$

下列三种情况可使两种金属离子的放电电势相等：

(1) 两个标准电极电势近乎相等而且超电势很小。例如

$$\phi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb}=-0.126\text{V}\quad \phi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}=-0.140\text{V}$$

(2) 两个标准电极电势不同，但两种金属离子放电超电势之差足以补偿两个电极电势之差。

(3) 可逆电极电势之差与超电势之差都由离子活度之差予以补偿。例如，铜和锌的 $\phi^{\ominus}$、η 相差很大，但溶液中加入氰化钾生成络合物，使放电电势十分接近，铜与锌同时沉积，这就是镀黄铜的基本原理。

12.4.4　金属的腐蚀与防腐

研究腐蚀具有重要的现实意义，据统计全世界每年因腐蚀而不能使用的金属制品的质量约为金属年产量的 20%，约 1 亿多吨。所以研究腐蚀的原因和采取有效的防腐措施是一项极其有意义的工作。

12.4.4.1　金属的电化学腐蚀

金属的腐蚀有化学腐蚀和电化学腐蚀。化学腐蚀是金属表面与介质直接起化学作用而引起的腐蚀。金属的电化学腐蚀是金属的表面同外面的介质发生电化学作用而有电流产生所引起的腐蚀。引起电化学腐蚀的原因是由于金属器件的各组成部分之间形成电池，产生了电化学反应，使金属氧化。例如，一个铜制的器件上面打了铁铆钉，在它的表面有一层薄的水气层，成为电解质溶液，在器件表面形成一个局部电池。负极为铁，正极为铜。

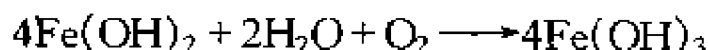


在铁阳极(−)　　$Fe \longrightarrow Fe^{2+}+2e^-$



在铜阴极(+)　　$O_2+4H^++4e^-\longrightarrow 2H_2O$

由于两种金属紧密连接，形成短路，电池不断起作用，Fe 变为 Fe^{2+} 离子进入溶液。多余的电子移向铜极，在铜电极上氧消耗，生成水。Fe^{2+} 与溶液中 OH^- 结合，生成氢氧化亚铁 $Fe(OH)_2$，再氧化成铁锈



$$4Fe(OH)_2+2H_2O+O_2\longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

这样铁就受到腐蚀。即使同一金属由于含有杂质，也能形成局部电池，造成电化学腐蚀。

12.4.4.2 金属的防腐

金属腐蚀的防腐方法有如下几种：

(1) 非金属保护层，例如涂漆。

(2) 金属保护层，例如电镀。

(3) 电化学保护。电化学保护有如下几种方法：①保护器保护。将电极电势更低的金属和被保护的金属连接起来，构成原电池。电极电势更低的金属作为阳极而溶解，被保护的金属作为阴极就可以避免腐蚀。例如，在海上航行的船只，在船体四周镶上锌块。②阴极电保护。利用外加直流电，负极接到被保护的金属上，让它成为阴极，正极接到一些废钢铁上，作为牺牲阳极。③阳极电保护法。被保护的金属连接外电源的正极，使被保护的金属进行阳极极化，达到钝化状态。

习　题

12-1　2A 电流通过 $CuSO_4$ 水溶液 30.0min，试计算 Cu 的析出质量。　〔答案：1.185g〕

12-2　25℃时，5.000mmol·dm^{-3} $SrCl_2$ 水溶液的电导率 κ 为 $1.242\times10^{-3}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$。试计算此溶液的摩尔电导率 $\Lambda_m(SrCl_2)$ 和 $\Lambda_m\left(\frac{1}{2}SrCl_2\right)$。

〔答案：$0.024\,84\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$0.012\,42\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$〕

12-3　在某电导池中装有 0.100mol·dm^{-3} KCl 水溶液，在 25℃时测得其电阻为 28.65Ω。在同一电导池中再装 0.100mol·dm^{-3} HAc 水溶液，在同样温度时测得其电阻为 703Ω。试计算 HAc 水溶液的电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m。已知 0.100mol·dm^{-3} KCl 水溶液在 25℃时的电导率为 $1.288\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$。

〔答案：$0.052\,5\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$；$5.25\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$〕

12-4　用界面移动法测定 25℃时 0.020 0mol·dm^{-3} NaCl 水溶液中 Na^+ 离电迁移率 $u(Na^+)$ 和迁移数 $t(Na^+)$，$CdCl_2$ 作为跟随溶液，电流恒定在 1.600mA。所用电解管的截面积 A 为 0.111 5cm^2，经 3 453s 后两种溶液间界面移动了 10.00cm。25℃时此 NaCl 水溶液的电导率为 $2.313\times10^{-3}\Omega\cdot cm^{-1}$。试求此 NaCl 水溶液中的 $u(Na^+)$ 和 $t(Na^+)$

〔答案：$4.668\times10^{-4}cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$；0.389 4〕

12-5　(1) 试证明迁移数 t_B 可利用下式由界面移动法测定数据求得

$$t_B=|z_B|Fc_BAx/Q$$

式中 Q 为当界面移动了 x 距离时通过的总电荷量。

(2) 用界面移动法测定 25℃时 33.27m mol·dm^{-3} $GdCl_3$ 水溶液中离子的迁移数，LiCl 作为跟随溶液。电流恒定在 5.594mA，通电 4 406s 后界面移动的距离相当于 1.111cm^3 溶液在电解管中所占的长度。试求 $t(Gd^{3+})$ 和 $t(Cl^-)$。

〔答案：$t(Gd^{3+})=0.434$，$t(Cl^-)=0.566$〕

12-6　在以银为两电极的 Hittorff 装置中电解 25℃时每克水溶液含有 0.007 40g 的 $AgNO_3$ 水溶液。电解结束后，在阳极区的 25.02g 溶液中含 $AgNO_3$ 0.255 3g。在与装置串联的银库仑计

中析出了0.084 7gAg。试计算$AgNO_3$水溶液中的$t(Ag^+)$和$t(NO_3^-)$。

〔答案：$t(NO_3^-)=0.530, t(Ag^+)=0.470$〕

12-7 LiCl的无限稀摩尔电导率Λ_m^∞为$115.03\times10^{-4}\Omega\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$t^\infty(Cl^-)=0.663$（25℃）。试计算$Li^+$和$Cl^-$的无限稀摩尔离子电导率$\Lambda_m^\infty$和无限稀离子的电迁移率$u^\infty$。

〔答案：$\Lambda_m^\infty(Cl^-)=76.265\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$；$\Lambda_m^\infty(Li^+)=38.765\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$；$u^\infty(Li^+)=4.018\times10^{-8}m^2\cdot s^{-1}\cdot V^{-1}$；$u^\infty(Cl^-)=7.904\times10^{-8}m^2\cdot s^{-1}\cdot V^{-1}$〕

12-8 (1) 25℃时，溶剂为甲醇的下列溶质的Λ_m^∞值（$\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$）为：$KNO_3$，114.5；KCl，105.0；LiCl，90.9。试求25℃时$LiNO_3$的Λ_m^∞。(2) 25℃时水溶液中下列溶质的Λ_m^∞值（$\Omega\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$）为：HCl，426；NaCl，126；$NaC_2H_3O_2$，91。试求水中25℃时$HC_2H_3O_2$的$\Lambda_m^\infty$。

〔答案：$100.4\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$，$391\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$〕

12-9 在25℃时，测得四个浓度的乙酸水溶液的电导率如下：

$c/10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$	0.1532	1.028	5.912	50.00
$\kappa/10^{-3}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$	1.716	4.950	12.39	36.80

试计算各浓度乙酸的电离度和电离平衡常数。

12-10 计算25℃时与含有0.050%（体积分数）CO_2的压力为101 325Pa的空气成平衡的蒸馏水的电导率。计算时只需考虑H^+与HCO_3^-的导电作用，它们在无限稀释时的离子摩尔电导率分别为349.8×10^{-4}与$44.5\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。已知25℃，$CO_2$的分压为101 325Pa时，$1dm^3$水中可溶解0.826 6$dm^3$（25℃，101 325Pa下的体积）$CO_2$。$H_2CO_3$的一级离解常数为$4.7\times10^{-7}$。 〔答案：$1.02\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$〕

12-10′ 18℃时测得CaF_2的饱和水溶液的电导率为$38.6\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$，水的电导率为$1.5\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$。已知无限稀释时的摩尔电导率为：$\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}CaCl_2\right)=0.011\ 67\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(NaCl)=0.010\ 89\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(NaF)=0.009\ 02\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。求18℃时$CaF_2$的溶度积。 〔答案：$2.72\times10^{-11}$〕

12-11 写出下列电池的电极反应及电池反应。

(1) $Pt|H_2(g)|HCl(aq)|Cl_2(g)|Pt$

(2) $Ag|AgCl(s)|CuCl_2(aq)|Cu(s)$

(3) $Cd|Cd^{2+}(aq)\ \vdots\vdots\ HCl(aq)|H_2(g)|Pt$

(4) $Cd(s)|CdI_2(aq)|AgI(s)|Ag$

(5) $Pb|PbSO_4(s)|K_2SO_4(aq)\ \vdots\vdots\ KCl(aq)|PbCl_2(s)|Pb$

(6) $Ag|AgCl(s)|KCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg$

(7) $Pt|Fe^{3+},Fe^{2+}(aq)\ \vdots\vdots\ Hg_2^{2+}|Hg$

(8) $Pt|H_2(g)|NaOH(aq)|HgO(s)|Hg$

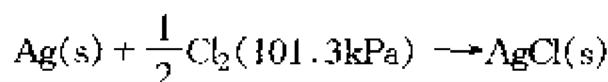
(9) $Hg|Hg_2Cl_2(s)|KCl(aq)\ \vdots\vdots\ HCl(aq)|Cl_2(g)|Pt$

(10) $Zn|Zn(OH)_2(s)|OH^-(aq)|HgO(s)|Hg$

(11) $Sn(s)|SnSO_4(a)\ \vdots\vdots\ H_2SO_4(aq)|H_2(g)|Pt$


(12) $Pt,H_2(g)\ OH^-(aq)|O_2(g)|Pt$

12－12　25℃时电池 $Ag|AgCl|HCl(aq)|Cl_2(101.3kPa),Pt$ 的电动势为1.136 2V,电动势的温度系数为 $-5.95\times10^{-4}V\cdot K^{-1}$。试计算电池反应


$$Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(101.3kPa)\longrightarrow AgCl(s)$$

在25℃时的 ΔG,ΔS,ΔH 和标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

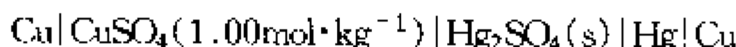
〔答案:$-109.6kJ\cdot mol^{-1}$;$-57.4J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$;$-126.7kJ\cdot mol^{-1}$;$1.593\times10^{19}$〕

12－13　欲使下列电池在25℃时的电动势 E 值为 $-1.00V$ 和 $+1.00V$,则活度商 Q_a 分别为多少?


$$Pt|H_2(g)|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag|Pt$$

〔答案:1.97×10^{41},5.33×10^{-27}〕

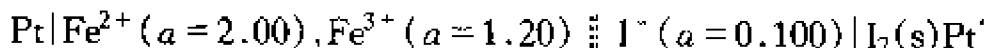
12－14　设有下列电池


$$Cu|CuSO_4(1.00mol\cdot kg^{-1})|Hg_2SO_4(s)|Hg|Cu$$

(1) 写出电极反应和电池反应;(2) 计算25℃和101 325Pa时电池的电动势 E_{298},$CuSO_4$ 的活度系数 $r_m=0.043$;(3) 如果 $CuSO_4$ 的 r_m 取为1,则所得的 E_{298} 值的相对误差为多少?

〔答案:$E_{298}=0.316V$;11.65%〕

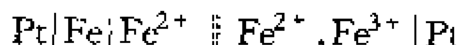
12－15　设有下列电池


$$Pt|Fe^{2+}(a=2.00),Fe^{3+}(a=1.20)\,\vdots\vdots\,I^-(a=0.100)|I_2(s)Pt$$

(1) 写出电极反应和电池反应;(2) 计算25℃时,电池电动势 E_{298};(3) 哪一个电极电势较高?　　〔答案:$E_{298}=-0.163V$〕

12－16　利用标准电极电势表,计算25℃时 Ag_2S 的溶度积 K_{sp}。　〔答案:9.61×10^{-52}〕

12－17　设有下列电池


$$Pt|Fe|Fe^{2+}\,\vdots\vdots\,Fe^{2+},Fe^{3+}|Pt$$

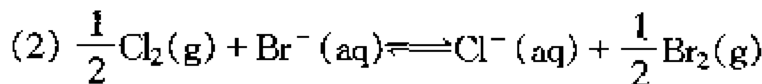
在25℃时的 $\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=1.14mV\cdot K^{-1}$。

(1) 写出电极反应和电池反应;(2) 计算25℃ $z=1$ 的电池反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$,$\Delta_r S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

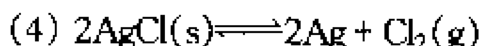
〔答案:$-116\,842.85J\cdot mol^{-1}$;$109.99J\cdot mol^{-1}$;$-84\,049.33J\cdot mol^{-1}$〕

12－18　利用标准电极电势表,计算25℃时下列反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $K_a^{\ominus}$。


(1) $Cl_2(g)+2Br^-(aq)\rightleftharpoons 2Cl^-(aq)+Br_2(g)$


(2) $\frac{1}{2}Cl_2(g)+Br^-(aq)\rightleftharpoons Cl^-(aq)+\frac{1}{2}Br_2(g)$


(3) $2Ag+Cl_2(g)\rightleftharpoons 2AgCl(s)$


(4) $2AgCl(s)\rightleftharpoons 2Ag+Cl_2(g)$


(5) $3Fe^{2+}(aq)\rightleftharpoons Fe+2Fe^{3+}(aq)$

〔答案:$-569\,25.91J\cdot mol^{-1}$,$9.41\times10^{9}$;$-284\,62.96J\cdot mol^{-1}$,$9.7\times10^{4}$;
$-219\,541.06J\cdot mol^{-1}$,$2.91\times10^{38}$;$219\,541.06J\cdot mol^{-1}$,$3.44\times10^{-39}$;
$233\,685.7J\cdot mol^{-1}$,$1.14\times10^{-41}$〕

12－19　对于25℃和101 325Pa时下列电池



$Pt|Ag|AgCl(s)|HCl(aq)|Hg_2Cl_2(s),Hg|Pt'$

(1) 写出电极反应和电池反应;(2) 利用标准电极电势表求 $m_{HCl}=1.00mol\cdot kg^{-1}$的电池电动势 E 值;(3) 此电池 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p=0.338mV\cdot K^{-1}$。求 25℃时电池反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$,$\Delta_rS_m^\ominus$ 和 $\Delta_rH_m^\ominus$。

〔答案:0.045 7V; -4 486.8J·mol⁻¹,32.61J·K⁻¹·mol⁻¹,5 235.89J·mol⁻¹〕

12-20 若题12-13中电池的 $a(HCl)=1.00$,则欲使电池在25℃时电动势 E 为 -0.500V 和 +0.500V,$p(H_2)$应分别为多少?

〔答案:$3.96\times10^{-25}\times(101\ 325Pa)$;$2.41\times10^9\times(101\ 325Pa)$〕

12-21 对下列反应



$$H_2(g)+2AgCl(s)\rightleftharpoons 2Ag+2HCl(aq)$$

在 0~90℃和 101 325Pa 时,测定电池的 $E^\ominus$,得到

$$E^\ominus=a+b(T-T_0)+c(T-T_0)^2+d(T-T_0)^3$$

中的常数值如下:$a=0.236\ 59V$,$10^4b=-4.856\ 4V/K$,$10^6c=-3.420\ 5V\cdot K^{-2}$,$10^9d=5.869\ V\cdot K^{-3}$。试求 10℃和 101 325Pa 时该反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$,$\Delta_rS_m^\ominus$,$\Delta_rH_m^\ominus$ 和 $\Delta_rC_p^\ominus$。

〔答案:-44 653.07J·mol⁻¹;-106.58J·K⁻¹·mol⁻¹;-74 829.78J·mol⁻¹;-354.55J·K⁻¹·mol⁻¹〕

12-22 25℃时 AgI 的溶度积 $K_{sp}=8.2\times10^{-17}$,试求 25℃时 Ag|AgI 电极的 $\phi^\ominus$。

〔答案:-0.152V〕

12-23 利用标准电极电势表,分别计算 HCl(aq)和 Cl^-(aq)的 $\Delta_fG_m^\ominus(298.15K)$。

〔答案:-131 219.06J·mol⁻¹;-131 219.06J·mol⁻¹〕

12-24 设计三种无迁移化学电池,其中电解质为 HCl(aq)。

12-25 设计一种无迁移化学电池,其中电解质为 KCl(aq)。

12-26 计算下列浓差电池在 18℃时的电动势:

(1) $Zn|Zn^{2+}(a=0.1)\|Zn^{2+}(a=0.5)|Zn$;

(2) $Pt|H_2(101.3kPa)|HCl(0.1m)|H_2(11.14kPa)|Pt$。 〔答案:0.020 2V;0.027 7V〕

12-27 将下列反应设计成电池,并计算 25℃时的电动势。

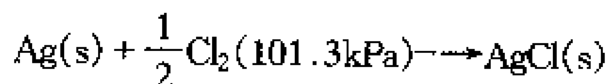
(1) $2Cr^{2+}(a=0.2)+I_2(s)\longrightarrow 2Cr^{3+}(a=0.1)+2I^-(a=0.1)$ 〔答案:1.020V〕

(2) $Pb(s)+H_2SO_4(a_\pm=1)\longrightarrow PbSO_4(s)+H_2(101.3kPa)$ 〔答案:0.359V〕

(3) $H_2(101.3kPa)+Ag_2O(s)\longrightarrow 2Ag(s)+H_2O(l)$ 〔答案:1.173V〕

(4) $AgBr(s)\longrightarrow Ag^+(a=0.1)+Br^-(a=0.2)$ 〔答案:-0.627V〕

12-28 25℃时电池 $Ag|AgCl|HCl(aq)|Cl_2(101.3kPa)|Pt$ 的电动势为 1.136 2V,电动势的温度系数为 $-5.95\times10^{-4}V\cdot K^{-1}$。试计算电池反应



$$Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(101.3kPa)\longrightarrow AgCl(s)$$

在 25℃时 ΔG,ΔS,ΔH 和标准平衡常数 $K^\ominus$。

〔答案:-109.6kJ·mol⁻¹;-57.4J·K⁻¹·mol⁻¹;-126.7kJ·mol⁻¹;1.581×10^{19}〕

12-29 25℃时反应 $H_2(g,101.325Pa)+Ag_2O(s)\rightleftharpoons 2Ag(s)+H_2O(l)$ 的恒容反应热 $Q_V=-252.79kJ$,若将此反应设计成电池,25℃时,其电动势温度系数为 -5.044×10^{-4}

$V\cdot K^{-1}$。试确定 $OH^-|Ag_2O|Ag$ 电极在 25℃时标准电极电势(25℃时,水的离子积常数 $K_w=1.0\times10^{-14}$)。　〔答案:0.344V〕

12-30　对电池 $Pt|H_2(p_1)\ H_2SO_4(m)|H_2(p_2)|Pt$,假定氢气遵守的状态方程为 $pV_m=RT+\alpha p$,式中 $\alpha=0.014\,8L\cdot mol^{-1}$,且与温度、压力无关,当氢气压力 $p_1=20\times101\,325Pa$, $p_2=101\,325Pa$ 时:

(1) 计算以上电池在 20℃时的电动势。

(2) 当电池可逆放电时,是吸热还是放热? 为什么?　〔答案:0.038V;吸热〕

12-31　已知电池 $Pt|H_2(1\,013\,250Pa)|KOH(aq)|Ni(OH)_2(s)|Ni$, $\phi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni}=0.250V$, $Ni(OH)_2$活度积 K_a(或 K_{sp})$=1.29\times10^{-16}$, H_2 气近似当作理想气体,水的活度积 $K_w=1\times10^{-14}$。

(1) 写出电极反应和电池反应。

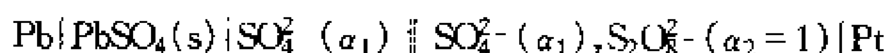
(2) 计算此反应在 25℃时平衡常数。

(3) 已知此电池的 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=2\times10^{-4}V\cdot K^{-1}$,求此反应在 25℃时 $\Delta G,\Delta H,\Delta S$。

(4) 电池分别在可逆、短路及 0.1V 下放电 1F 电量,分别求此反应的热效应。

〔答案:$K_a=4\,343.3$, $\Delta G=-26\,457J\cdot mol^{-1}$, $\Delta S=38.6J\cdot mol^{-1}$, $\Delta H=-14\,951.4\ J\cdot mol^{-1}$, $Q_R=5\,752J\cdot mol^{-1}$, $Q_{短路}=-7\,476J\cdot mol^{-1}$, $Q_{0.1V}=2\,173J\cdot mol^{-1}$〕

12-32　已知 298K 时, $PbSO_4$ 的活度积 $K_{sp}=1.67\times10^{-8}$, $\phi^{\ominus}_{S_2O_8^{2-},SO_4^{2-}}=2.01V$, $\phi^{\ominus}_{Pb^{2+},Pb}=-0.126V$,若电池



$$Pb|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(\alpha_1)\|SO_4^{2-}(\alpha_1),S_2O_8^{2-}(\alpha_2=1)|Pt$$

电动势温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=-4.9\times10^{-4}V\cdot K^{-1}$,且已知电池在 25℃以 1V 的工作电压不可逆放电(放电电量为 1F)放热 $151.6kJ\cdot mol^{-1}$。试计算活度值 a_1。　〔答案:0.010〕

12-33　试由下列数据求出 25℃时, $Cu(s)$, $CuI(s)$, $HI(aq)$ 及 $H_2(101\,325Pa)$ 体系达平衡时 HI 的浓度,假设 HI 在水溶液中完全电离,其平均活度系数 $\gamma_\pm=\gamma_+=\gamma_-=1$, CuI 的活度积 $K_{sp}=5\times10^{-12}$, $\phi^{\ominus}_{Cu^{2+},Cu}=0.337V$,当 Cu^{2+}, Cu^+ 与金属铜成平衡时, $\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2}=1.19\times10^6mol^{-1}\cdot L$。

〔答案:$0.05mol\cdot L^{-1}$〕

12-34　设计一个电池,使电池反应为



$$3Cu^{2+}+2Fe \rightleftharpoons 2Fe^{3+}+3Cu$$

求出电池的 $E^{\ominus}_{298}$。　〔答案:0.373V〕

12-35　60℃时下列电池的电动势 E 与 HCl 的质量摩尔浓度 m 的关系如下表所示



$$Pt|H_2(g,p^{\ominus})|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag$$

$m/mol\cdot kg^{-1}$	0.001	0.002	0.005	0.10
E/V	0.595 3	0.556 3	0.505 2	0.342 8

(1) 用图解法求 60℃时电池的 $E^{\ominus}$值。

(2) 求 60℃时 HCl 的 $m=0.005$ 和 $0.1mol\cdot kg^{-1}$的活度系数 $\gamma_\pm$。

〔答案:0.197 2V;0.935,0.791〕

12-36 设有下列电池



$Pt|H_2(g,101\ 325Pa)|HX(m_1),NaX(m_2),NaCl(m_3)|AgCl(s)|Ag$

式中 $X^- = C_2H_3O_2^-$。

(1) 求证 $E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{\gamma_{Cl^-} m_{Cl^-} \gamma_{HX} m_{HX} K_a}{\gamma_{X^-} m_{X^-} m^\ominus}$

式中 K_a 是弱酸 HX 的电离常数,$m^\ominus = 1mol \cdot kg^{-1}$。

(2) 在25℃时,当离子强度 $I \to 0$ 时,此电池的

$$E - E^\ominus + \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{HX} m_{Cl^-}}{m_{X^-} m^\ominus} = 0.281\ 4V$$

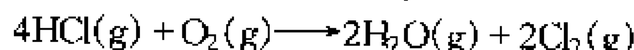
试求25℃时乙酸的 K_a 值。 〔答案:1.75×10^{-5}〕

12-37 计算下列电池在25℃时的电动势 E 值



$Pt|Cl_2(g,101\ 325Pa)|HCl(10mol \cdot kg^{-1})|O_2(g,101\ 325Pa)|Pt$

已知在25℃时下列理想气体反应的压力平衡常数 $K_p^\ominus = 10^{18}$。



$$4HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

电池中 HCl 水溶液上方的蒸汽分压 $p_{H_2O} = 1\ 253.23Pa$,$p_{HCl} = 559.95Pa$。 〔答案:0.115V〕

12-38 在101 325Pa时,白锡与灰锡在18℃时成平衡,从白锡转变为灰锡的相变热为 $-2.01kJ \cdot mol^{-1}$。试写出下列电池的电极反应和电池反应



$Sn(s,白)|SnCl_2(aq)|Sn(s,灰)$

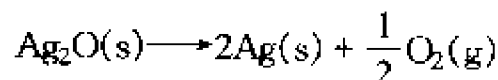
并分别计算0℃,25℃时电池电动势 E 值。设在0~25℃范围内,ΔH,ΔS 为常数。

〔答案:$6.44 \times 10^{-4}V$;$-2.51 \times 10^{-4}V$〕

12-39 在25℃时要自某溶液中电沉积出 Zn,直到溶液中的 Zn^{2+} 含量不超过 $10^{-4}mol \cdot kg^{-1}$,同时,在析出 Zn 的过程中又有氢气逸出,问电解液的 pH 至少应控制为若干?(若在此工作电流密度下,氢在锌上的超电势为0.7V,锌的析出超电势可忽略不计,$\phi^\ominus_{Zn^{2+}|Zn} = -0.763V$)

〔答案:pH≥3.07〕

12-40 已知25℃时,$\phi^\ominus_{OH^-|Ag_2O|Ag} = 0.344V$,$\phi^\ominus_{OH^-|O_2|Pt} = 0.401V$,$Ag_2O(s)$ 的标准生成热为 $-30.56kJ \cdot mol^{-1}$,试计算 $Ag_2O(s)$ 在空气中开始分解的温度。$Ag_2O(s)$ 的分解反应为



$$Ag_2O(s) \longrightarrow 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

空气的压力为101 325Pa,空气中氧的摩尔分数为0.21,假定分解反应的标准反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化。 〔答案:425K〕

12-41 25℃时以铂为电极电解含有 $NiCl_2(0.01mol \cdot dm^{-3})$ 和 $CuCl_2(0.02mol \cdot dm^{-3})$ 的水溶液。若电解过程中不断搅拌溶液,且超电势可忽略不计,设活度可用浓度代替,问:

(1) 阴极上何种金属先析出?

(2) 第二种金属析出时,第一种金属在溶液中的浓度是多少?已知 $\phi^\ominus_{Ni^{2+}|Ni} = -0.23V$,$\phi^\ominus_{Cu^{2+}|Cu} = 0.337V$。 〔答案:Cu;$6.85 \times 10^{-22}mol \cdot dm^{-3}$〕

12-42 当电流密度为 $1A \cdot cm^{-2}$ 时,H_2 及 O_2 在 Pt 电极上的超电势分别为0.47及1.06V。今将两个 Pt 电极插入 $1mol \cdot dm^{-3}$ 的 H_2SO_4 溶液中,通电使发生电解反应,若电流密度为 $1A \cdot$

cm^{-2},问电极上首先发生什么反应? 此时外加电压是多少? [答案:2.76V]

12-43 25℃时用汞阴极电解稀 H_2SO_4 溶液,测得阴极超电势随电流密度变化如下:

η/V	0.60	0.65	0.73	0.79	0.84	0.89	0.93	0.96
$i\times10^7/(A\cdot cm^{-2})$	2.9	6.3	28	100	250	630	1 050	3 330

(1) 写出阴极反应式;(2) 求 Tafel 常数 a 及 b;(3) 求 α 及 i^0。

[答案:1.37V,0.118V,0.5,2.58×10^{-12}A·cm^{-2}]

参考文献

蔡炳新.1994.$C_6Cl_6H_6$ 正电性集团对其物理性质的影响.大学化学,9(2)
查全性.1982.我国电化学的发展.化学通报,9:32
陈敏元.1992.有机合成型燃烧电池.化学通报,6:5
陈敏元.1982.有机电解氧化合成.化学通报,12:34
陈延禧.1993.电解工程.天津:天津科学技术出版社
陈彦彬,丁运长.1993.新一代电源——锂电池.化学教育,6(5):6
董绍俊,车广礼,谢远武.1994.化学修饰电极.北京:科学出版社
方景礼,叶向荣,李莹.1992.缓蚀剂的作用机理.化学通报,6:5
冯传启,张志立,孙聚堂.2003.锂离子电池正极材料尖晶石 $LiMn_2O_4$ 的研究现状.化学研究与应用,15(2):141
傅敏荣.1988.半导体离子传感器.化学通报,5:13
顾登平,童汝亭,张雪英.2000.有机电合成.石家庄:河北教育出版社
顾登平,童汝亭.1993.化学电源.北京:高等教育出版社
郭永榔.1988.pH 究竟等于什么? 大学化学,5:35
胡志彬,刘知新.1980.电解质水溶液理论浅谈.化学教育,3:11
江琳才.1993.电合成.北京:高等教育出版社
江琳才.1985.电合成的某些新进展.化学通报,10:1
江志韫.1988.过氧化还原液流电池发展概况.自然杂志,10:739
金利通.1987.化学修饰电极的发展和应用.自然杂志,7:498
李彬.1981.酸碱理论的由来和发展.化学教育,3:10
李启隆.1984.pH 及其测定.化学教育,5:53
李启隆.1988.电导及其应用.化学教育,1:40
李昭昭,丁友真.1988.电有机反应在有机合成中的应用.化学通报,9:24
梁逸曾.1988.生物传感器,化学通报,6:13
林启贤.1985.电极电位与介质 pH 值关系的配位化学解释.化学通报,11:50
林清枝.1997.电极反应速率与电极电势的关系.大学化学,12(1):45
刘鲁美.1980.标准电极电位作为广义酸碱的定量标度的探讨.化学教育,3:6
刘伟,童汝亭,王孟歌.1997.铅酸蓄电池的发展,大学化学,12(3):25
沈慕昭,胡志彬.1985.酸锌锌锰电池应用进一步探讨.化学教育,6:16
史美伦.1980.化学修饰电极.自然杂志,4:275
苏文煅.1994.电极/溶液界面双电层分子模型发展.大学化学,9(5):34
孙贤祥.1989.用热化学循环法计算 $\phi^{\ominus}$ 的两点讨论.教材通讯,6:41
谭超,阳华,刘鲁美.1984.Cu^{+} 和 Cu^{2+} 的相对稳定性与电极电位和离子构型的关系.化学通报,7:46

田心棣. 1983. 光电化学电池. 化学通报, 5:28
吴辉皇. 1990. 电极电位的若干现行概念. 化学通报, 3:52
吴忠达. 1983. 电动势的形成机理和电极电势的含义. 化学教育, 3:5
徐丰. 1987. 什么是生物电化学. 化学通报, 3:60
徐国宪, 李国铮, 王士勋. 1987. 太阳能光电化学转换中的几个问题. 化学通报, 3:1
衣宝廉. 1981. 电催化与节能. 自然杂志, 12:905
衣宝廉. 1986. 立体电极及其应用. 化学通报, 2:40
应礼文. 1987. 阿仑尼乌斯与电离理论. 大学化学, 5:55
禹芳. 1982. 电化学变色显示及其原理. 化学通报, 7:27
张道化. 1987. 相对电极电势与绝对电极电势简论. 大学化学, 6:26
张令芬. 1988. 物理化学教学中是否一定要定义 $a_{\pm}$ = ?. 大学化学, 4:29
张天高, 童汝亭. 1993. 半导体电池化学中的能量标度与溶液的费米能级. 化学通报, 8:34
张五昌. 1986. 关于标准氢电极. 大学化学, 1:32
赵保华, 徐慧芳. 1983. 有机太阳能电池. 化学通报, 8:22
赵藻藩, 吴玶聪. 1986. 打开生命过程大门的一把钥匙——生物化学传感器. 百科知识, 7:62
赵藻藩. 1988. 高尔登科学前沿研讨会——电化学(1988). 大学化学, 6:7
郑子山, 张中太, 唐子龙, 沈万慈. 2003. 锂无机电解质. 化学进展, 15(2), 101
周志华. 1980. 浅谈电极电位. 化学教育, 2:13
朱京, 钱志浩. 1986. 电池电动势测定 Tl-Bi 液态金属溶液的热力学性质. 物理化学教学文集, 北京: 高等教育出版社, p.161
朱文祥. 1986. 现代酸碱理论. 化学教育, 6:30
朱志昂, 张智慧. 1989. 关于电池反应方向判据的讨论. 教材通讯, 1:39
庄全超, 刘文元, 武山, 陆兆达. 2003. 锂及锂离子电池有机溶剂研究进展. 化学研究与应用, 15(1):25
〔日〕小泽昭弥主编. 1995. 现代电化学. 吴继勋等译. 北京: 化学工业出版社

第13章　界面现象

13.1 引　　言

前面数章中，我们讨论的热力学平衡体系，其中每一相都严格地认为相内各部分的强度性质是均匀一致的。事实上，作为一个相，其分布于表面层的分子与相内部的分子，无论是组成、结构、能量状态或受力情况等方面都是有差别的。例如，设有一个由 α 相与 β 相组成的体系，如图 13－1(a)，分子在两相接触界面上或附近区域的周围环境不同于 α 相与和 β 相的内部。我们把这种紧密接触的两相之间的区域称做界面。如果是凝聚相与气相接触的界面又称为表面。

13.1.1 界面相

界面是有一定厚度的(只有几个分子的厚度)三向度空间，通常称之为界面相或界面层(interfacial layer)。图 13－1(b)表示两相体系中 α 相和 β 相之间的界面相。在平面 VW 和 AB 之间的所有分子都处于相同的周围环境，是 α 相；在平面 RS 和 CD 之间的所有分子也都处于相同的周围环境，是 β 相。平面 AB 和 CD 之间的区域是界面相，其厚度决定于其中分子的大小和分子间作用力的性质，一般在 10～100Å 之间。

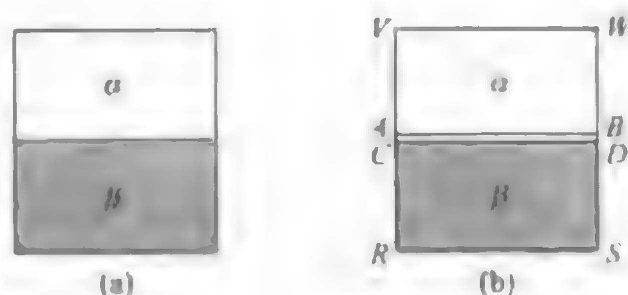


图 13－1
(a)两相体系；(b)两体相间的界面相

界面相是 α 相和 β 相之间的过渡区，它在垂直于 AB 和 CD 平面的方向上的性质不是均匀一致的，但平行于此两平面的界面相内的任一平面上的性质却是均匀一致的。界面相在垂直方向上的性质是从 α 相的特性逐渐过渡到 β 相的特性。例如，β 相是液态溶液，α 相是与溶液成平衡的蒸气，组分 i 的浓度 c_i 在垂直于界面的 z 方向上的变化如图 13－2 所示。图中垂直虚线表示界面相与 α 相和 β 相的边界线，相当于图 13－1(b)中的 AB 和 CD 平面。固-固、固-液和固-气界面相的

性质转变,通常要比液-气界面相突变一些。

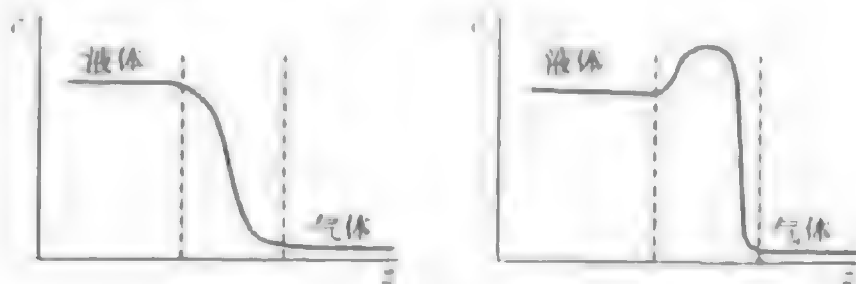


图 13-2 从液相到气相的组分 i 的浓度变化

13.1.2 界面分子的特殊性

处于界面层的分子与体相内的分子所处的环境不同。以液-气界面为例(图 13-3),体相内部的分子受到周围分子的作用力是各向均等的,合力为零。在液体内部移动分子不做功。而液体表面层的分子一方面受到体相内物质分子的作用,另一方面又受到性质不同的另一相中物质分子的作用。所以,表面层的液体分子受到液体内部分子的作用力远大于上面稀疏的气体分子对它的作用力,表面层的分子受到一个指向液体内部的拉力,称做内聚力,此力力图将表面分子拉入液体内部。由于内聚力的作用,液体表面总有自动缩小表面积的趋势。处于界面上的分子具有较高的能量,如果把液体内部的分子移到表面上来,或者说增加液-气表面积,就需要克服内聚力而做功。所以,体系总是倾向处于最小表面状态。例如,一个孤立液滴总是呈球状,因为球状是表面积与体积比最小的三向度形状。另一方面,由于界面上不对称力场的存在,可使界面分子与外来分子发生化学的或物理的结合,以补偿这种力场的不对称性。许多重要现象,例如毛细管现象、润湿、吸附作用、多相催化、胶体的稳定性都与上述这两种趋势有关。

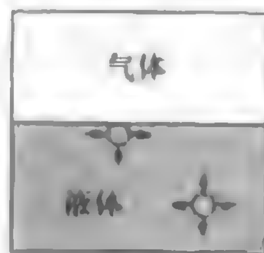


图 13-3 液体中分子间作用力

13.1.3 比表面

对于高度分散的多相体系,表面积是很大的。例如,1g 水作为单个球状液滴存在时,表面积只有 5cm^2,如果把它分散成半径为 10^{-7}cm 的小球,总表面积为 $3\times10^7\text{cm}^2$。为了比较多相体系表面积的大小,通常用比表面来描述其分散程度。

所谓比表面,即单位体积或单位质量的物质的表面积。以 A_0 表示,$A_0=\dfrac{A}{V}$ 或 $A_0=\dfrac{A}{m}=\dfrac{A}{\rho V}$,其中 A 为指定物质的总表面积,V 为体积,ρ 为物质的密度,m 为物质的质量。

由于指定了物质的质量或体积,利用比表面可以比较物质的分散程度。

13.1.4 界面现象

对于高度分散的体系而言,由于界面分子的特殊性,使得界面性质对整个体系的热力学性质的影响不容忽视。由于界面性质而产生的各种现象称为界面现象。表面效应相当大的多相平衡体系称为毛细体系(capillary system)(不要误以为毛细管中的体系)。

表面或界面现象的知识广泛地应用于生物学、地质学、气象学及石油、塑料、橡胶等各个领域。本章将应用热力学基本原理讨论毛细体系的界面现象。

13.2 表面自由能

13.2.1 比表面自由能

对于处于热力学平衡态的毛细体系,确定体系的状态除 T、p、n_i 外,还决定于界面积 $\mathscr{A}$。因此,Gibbs 方程为

$$\left.\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{A}}\right)_{S,V,n_i} d\mathscr{A} + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + Vdp + \left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{A}}\right)_{S,p,n_i} d\mathscr{A} + \sum_i \mu_i dn_i \\ dA &= -SdT - pdV + \left(\frac{\partial A}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,V,n_i} d\mathscr{A} + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_i} d\mathscr{A} + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}\right\} \tag{13-1}$$

定义 $\sigma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{A}}\right)_{S,V,n_i} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{A}}\right)_{S,p,n_i} \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,V,n_i} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_i}$

σ 称为比表面自由能,其物理意义是在恒定组成、T 及 p 的条件下,可逆地增加单位表面积所引起体系吉氏自由能的变化。由于表面层分子受到指向液体内部的作用力,显然,若扩大液体表面积,即要把液体体相分子移到表面,外界必须反抗此作用力做功,所做的最小功即为可逆功。在恒温、恒压、恒定组成的条件下,此可逆功为

$$dG = \delta W' = \sigma d\mathscr{A} \tag{13-2}$$

或

$$\Delta G = W' = \int \sigma d\mathscr{A} \tag{13-3}$$

称为表面功。环境对体系所做的功储藏在液体表面,成为表面能,称为表面自由能。所以,与体相相比,表面有过剩的自由能,这是不稳定的,有自动降低表面自由

能的趋势。降低的方法有两种，一是表面积收缩，另一是表面吸附其他物质。

13.2.2 表面张力

从另一角度，比表面自由能 σ 又称为表面张力。首先从量纲看，σ 的单位是 $J\cdot m^{-2}=N\cdot m\cdot m^{-2}=N\cdot m^{-1}$，这表明 σ 是单位长度上的力。其次，让我们来观察气-液表面现象，如图 13-4 所示。将金属框蘸上肥皂液，当外力 F 反抗表面张力 σ 使金属丝向左移动 dx 距离时，液膜两面（图中前面和背面）各增加面积 $d\mathscr{A}$。环境对体系所做的功为

$$\delta W'=F\mathrm{d}x$$

另一方面，根据式(13-2)有

$$\delta W'=\sigma(2\mathrm{d}\mathscr{A})=\sigma(2L\mathrm{d}l)$$

比较二式可得

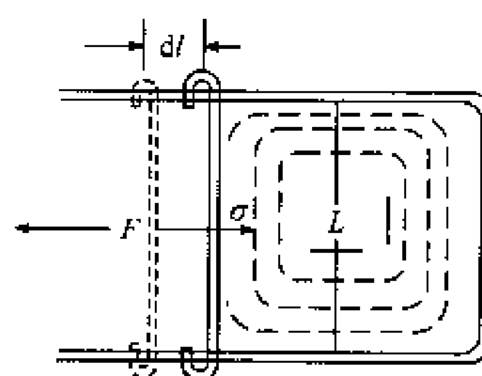


图 13-4 表面张力实验示意图

$$\sigma=\frac{F}{2L} \tag{13-4}$$

所以，比表面自由能 σ 可理解为，在液体的表面上，垂直作用于单位长度线段上的收缩力，故称为表面张力。对于平面液面，表面张力的方向总是平行于液面。对于弯曲液面，σ 的方向在弯曲液面的切线方向。

13.2.3 影响表面张力的因素

比表面能或表面张力是体系重要的热力学性质，它的大小与下列因素有关。

13.2.3.1 与物质的本性有关

表面张力是分子间作用力的结果，因此，与分子的键型有关。表 13-1 列出了一些物质的表面张力数据。从表中数据可以看出，金属键的物质表面张力最大，离子键的物质次之，极性共价键的物质再次之，非极性共价键的液体表面张力最小。

表 13-1 一些物质的表面张力

金属键(1)			离子键(2)			共价键(1)		
物质	t/℃	$\sigma/10^{-3}N\cdot m^{-3}$	物质	t/℃	$\sigma/10^{-3}N\cdot m^{-1}$	物质	t/℃	$\sigma/10^{-3}N\cdot m^{-1}$
Fe	1 560	1 880	NaCl	1 000	98	Cl_2	-30	25.4
Cu	1 130	1 268	KCl	900	90	O_2	-183	13.2
Zn	419.4	768	$CaCl_2$	772	77	N_2	-183	6.6
Mg	700	550	$BaCl_2$	962	96			

(1) 引自 Handbook of Chemistry and Physics，第 5 版，1998。

(2) 引自 H. Reiss and S. W. Mayer. J. Chem. Phys. 34, 2001(1961)。

13.2.3.2 与所接触的相邻一相的性质有关

由于表面层分子与不同物质接触时所受的力不同,所以,表面张力也就不同。表 13-2 是物质在常温下与不同相接触时的界面张力数据。

表 13-2 一些物质的界面张力与接触相的关系(20℃)

第一相	第二相	$\sigma/10^{-3}N\cdot m^{-1}$	第一相	第二相	$\sigma/10^{-3}N\cdot m^{-1}$
水	水蒸气	72.88	汞	汞蒸气	486.5
	正庚烷	50.2		水	415
	四氯化碳	45.0		乙醇	389
	苯	35.0		正己烷	378
	乙酸乙酯	6.8		正庚烷	378
	正丁醇	1.8		苯	357

摘自 A.W.Adamson,Physical Chemistry of Surface,4th ed(1982)。

13.2.3.3 与温度有关

物质的表面张力通常随着温度升高而降低。这是因为温度升高时液体体积膨胀,分子间距离增大,削弱了体相分子对表面层分子的作用力,同时温度升高,蒸气压变大,使气相分子对液体表面层分子作用增强,从而使表面张力降低。当温度升至液体临界温度时,气液界面消失,表面张力降低到零。Ramsay 和 Shields 提出了以下关系式

$$\sigma V_m^{2/3} = K(T_c - T - 6.0) \tag{13-5}$$

式中,V_m 为液体的摩尔体积,T_c 为临界温度,K 为常数,对于非极性液体 K 约为 $2.2\times10^{-7}J\cdot K^{-1}$。

影响物质表面张力的因素还有压力、溶液中的溶质等因素,不再一一详述。

13.2.4 界面热力学函数

由式(13-1)得出了比表面自由能,$\sigma=\left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B}$,由表面热力学基本关系式同样可得出比表面熵与比表面焓

$$\sigma=\left(\frac{\partial G}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B}=\left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B}-T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B} \tag{13-6}$$

其中,$\left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B}$ 称为比表面焓,$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B}$ 为比表面熵。由式(13-6)得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B}=\sigma+T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B} \tag{13-7}$$

当组成恒定,压力不变时,由式(13-1)得

$$\mathrm{d}G=-s\mathrm{d}T+\sigma\mathrm{d}\mathscr{A}$$

应用 Maxwell 转换,得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B}=-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,\mathscr{A},n_B} \tag{13-8}$$

将式(13-8)代入式(13-7),得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,p,n_B}=\sigma-T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,\mathscr{A},n_B} \tag{13-9}$$

同理,在等温等容、组成不变的情况下,可以推出

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathscr{A}}\right)_{T,V,n_B}=\sigma-T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\mathscr{A},n_B} \tag{13-10}$$

其中$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,\mathscr{A},n_B}$和$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\mathscr{A},n_B}$称为表面张力(或比表面能)的温度系数。式(13-9)、(13-10)称为界面相 Gibbs-Helmholz 公式。

13.3 润湿现象

液体对固体表面的润湿作用是界面现象的一个重要方面,它主要是研究液体对固体表面的亲合情况。润湿是生产实践和日常生产中经常遇到的现象;润湿是近代很多工业技术的基础。例如,机械的润滑,矿物浮选,注水采油,施用农药,油漆、印染、洗涤、焊接等都离不开润湿作用。

13.3.1 润湿

润湿的热力学定义为:若固体与液体接触后,体系(固体+液体)的自由能 G 降低,这称为润湿。润湿可分为黏附润湿、浸渍润湿和铺展润湿,见图 13-5。

13.3.1.1 黏附润湿

这是指液体和固体接触后,变液-气界面和固-气界面为固-液界面。设三种界面的面积均为单位面积时,在恒温、恒压可逆条件下,上述过程的吉氏自由能变化值为

$$\Delta G=\sigma_{l\text{-}s}-\sigma_{g\text{-}s}-\sigma_{g\text{-}l}=W_a \tag{13-11}$$

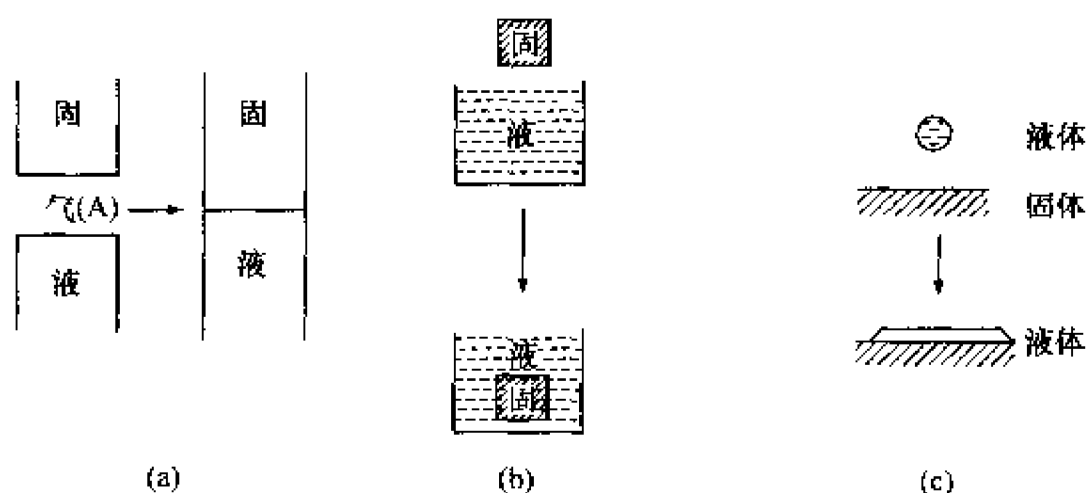


图 13-5　润湿的三种形式

(a)黏附润湿;(b)浸渍润湿;(c)铺展润湿

式中 σ_{l-s}, σ_{g-s}, σ_{g-l}分别表示液-固、气-固和气-液的界面张力。W_a 称为黏附功(work of adhesion),它表示液-固黏附时,体系对外所做的最大功,W_a 值愈大,液-固界面结合得愈牢固。发生黏附润湿的条件是

$$\Delta G = W_a = (\sigma_{l-s} - \sigma_{g-s} - \sigma_{g-l}) \leqslant 0 \tag{13-12}$$

13.3.1.2　浸渍润湿

这是指固体浸入液体的过程,在此过程中,固-气界面为固-液界面所代替,而液体表面没有变化。在恒温、恒压下可逆地浸渍单位固体表面时,体系吉氏自由能的变化值为

$$\Delta G = \sigma_{s-l} - \sigma_{s-g} = W_i \tag{13-13}$$

W_i 称为浸渍功,它反映了液体在固体表面取代气体的能力。液体浸润固体的条件是 $W_i \geqslant 0$。

13.3.1.3　铺展润湿

液滴在固体表面完全铺开成薄膜。由图 13-5(c)可以看出,铺展过程是以固-液界面及液-气界面代替原来的固-气界面。在恒温、恒压可逆条件下铺展一单位面积时,体系吉氏自由能的变化值为

$$\Delta G = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} - \sigma_{s-g} = -\varphi \tag{13-14}$$

式中 φ 称为铺展系数。发生铺展润湿的条件是 $\varphi \geqslant 0$。

对于同一体系,$W_a > W_i > \varphi$,若 $\varphi > 0$,则 W_a 和 W_i 必大于 0。即若能铺展则必能黏附和浸润。故常以铺展系数的大小来衡量润湿性。

13.3.2　接触角

当铺展系数为负值时,铺展过程的 ΔG 则为正值,因此铺展不能发生。这时将

发生黏附润湿或不润湿，见图 13－6。由图可见在气、液、固三相交界处的 A 点，有三种表面张力在相互作用，其中 $\sigma_{s\text{-}g}$倾向于使液滴铺展开来，$\sigma_{s\text{-}l}$则倾向于使液滴收缩，至于 $\sigma_{l\text{-}g}$在黏附润湿时使液滴收缩，在不润湿时则使液滴铺开。定义接触角 θ 为$\sigma_{l\text{-}g}$与 $\sigma_{s\text{-}l}$之间的夹角。平衡时这些界面张力在水平方向上的分力之和应等于零，即

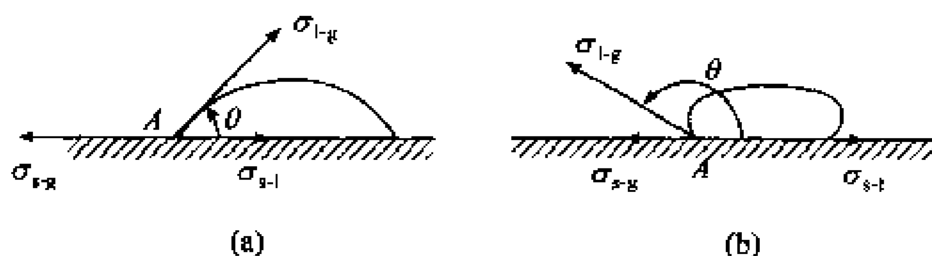


图 13－6 润湿作用与接触角

(a) 黏附润湿；(b)不润湿

$$\sigma_{s\text{-}g} = \sigma_{s\text{-}l} + \sigma_{l\text{-}g}\cos\theta \tag{13-15}$$

或

$$\cos\theta = (\sigma_{s\text{-}g} - \sigma_{s\text{-}l})/\sigma_{l\text{-}g} \tag{13-16}$$

上式称为 Young 方程。对此式分析，有如下几种情况

(1) 若 $\sigma_{s\text{-}g} - \sigma_{s\text{-}l} = \sigma_{l\text{-}g}$，则 $\cos\theta = 1, \theta = 0°$，则为完全润湿。

(2) 若 $\sigma_{l\text{-}g} > \sigma_{s\text{-}g} - \sigma_{s\text{-}l}$，则 $1 > \cos\theta > 0, \theta < 90°$，这时产生黏附润湿。如图 13－6(a)所示。

(3) 若 $\sigma_{s\text{-}g} > \sigma_{s\text{-}l}, \cos\theta < 0, \theta > 90°$。这时产生不润湿，如图 13－6(b)所示。当 $\theta = 180°$时，则为完全不润湿。

将接触角 $\cos\theta$ 的表示式与 W_a, W_i, φ 的关系式相联系，可得到

$$W_a = \sigma_{l\text{-}g}(1 + \cos\theta) \tag{13-17}$$

$$W_i = \sigma_{l\text{-}g}\cos\theta \tag{13-18}$$

$$\varphi = \sigma_{l\text{-}g}(\cos\theta - 1) \tag{13-19}$$

所以只要用实验测出 $\sigma_{l\text{-}g}$和接触角 θ，就能计算出黏附功 W_a，浸渍功 W_i 和铺展系数 $\varphi(\varphi < 0)$。

13.4 弯曲界面

13.4.1 弯曲液面的附加压力

当两相界面呈曲面时，且曲面半径较表面层的厚度大得多的情况下，由于表面张力的作用，弯曲表面下的液体与平面下的情况不同，如图 13－7 所示。液体的表面张力是沿着液面方向作用的。若液面是水平的[如图 13－7(a)]，液面上任一点受各个方向的表面张力互相抵消，合力为零，液体内部的压力等于液面上所受的外

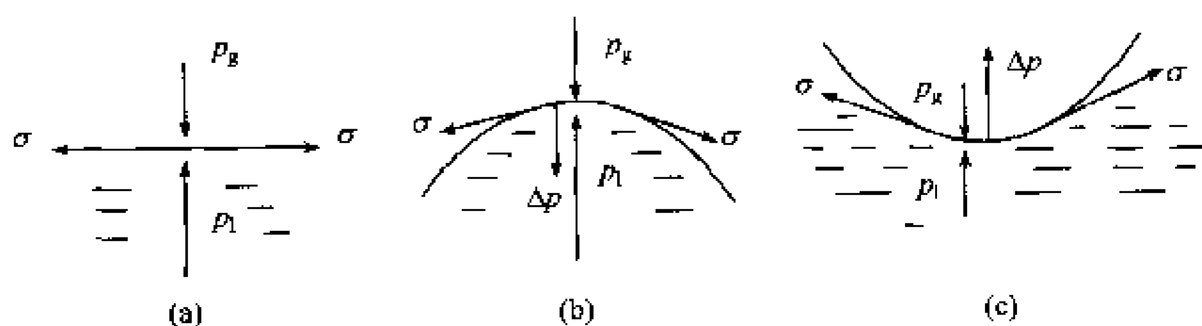


图 13－7　弯曲液面下的附加压力

压 p_g。如果液面是弯曲的,则表面张力的合力将指向曲面的曲率中心。对凸液面[如图 13－7(b)],其合力指向液体,好像液面紧压在液体上,使弯曲液面上的液体所承受的压力 p_l 大于液面外气体的压力 p_g。弯曲液面内外的压力差称为附加压力,以 Δp 表示。当凸液面保持平衡时,曲面内部的压力将大于外部的压力,Δp 为正值。对凹面液体[图 13－7(c)],表面张力的合力指向气体空间,好像要把液面拉出来,当凹面保持平衡时,曲面内部的压力将小于外部的压力,Δp 为负值。

弯曲液面附加压力的大小与液体表面张力及液面曲率半径之间的关系可推导:以 α 和 β 两相分别代表液相和气相,由 β 相包围的是半径为 R 的 α 相,如图13－8。考虑表面赫姆霍兹自由能变化,应用热力学基本方程,其赫氏函数的微变式为

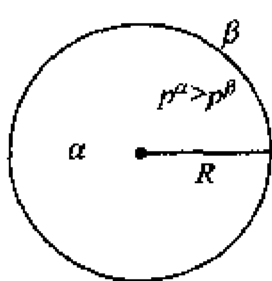


图 13－8
α 相在 β 相中

$$dA = -S^\alpha dT - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta - S^\beta dT + \sigma d\mathscr{A}$$

在组成恒定、恒温条件下

$$dA = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma d\mathscr{A}$$

当组成恒定、恒温、恒容条件下,体系体积不变,$dV^\beta = -dV^\alpha$,达平衡时,$dA_{T,V}=0$,则有

$$-p^\alpha dV^\alpha + p^\beta dV^\alpha + \sigma d\mathscr{A} = 0$$

整理移项可得

$$p^\alpha - p^\beta = \sigma \frac{d\mathscr{A}}{dV^\alpha} \tag{13-20}$$

式(13－20)称为拉普拉斯(P.S.Laplace)方程。

$$p^\alpha - p^\beta = \Delta p$$

若 α 相是气体中半径为 R 的球形液滴,$V^\alpha = \frac{4}{3}\pi R^3$,$dV^\alpha = 4\pi R^2 dR$,$\mathscr{A} = 4\pi R^2$,$d\mathscr{A} = 8\pi R dR$,则

$$\frac{d\mathscr{A}}{dV^\alpha} = \frac{2}{R}$$

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = p_{液} - p_{气} = \frac{2\sigma}{R} \tag{13-21}$$

若 α 相为液体，β 相是液体中半径为 R 的球形气泡，$V^\beta=\frac{4}{3}\pi R^3$，$\mathrm{d}V^\beta=4\pi R^2\mathrm{d}R$，$\mathscr{A}=4\pi R^2$，$\mathrm{d}\mathscr{A}=8\pi R\mathrm{d}R$

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{A}}{\mathrm{d}V^\alpha}=-\frac{\mathrm{d}\mathscr{A}}{\mathrm{d}V^\beta}=-\frac{2}{R}$$

则

$$\Delta p=p^\alpha-p^\beta=p_{液}-p_{气}=-\frac{2\sigma}{R} \tag{13-22}$$

式(13－21)和(13－22)也称为拉普拉斯方程。

液面为凸面　$\Delta p>0$，$p_{液}>p_{气}$

液面为凹面　$\Delta p<0$，$p_{液}<p_{气}$

液面为平面　$R=\infty$，$\Delta p=0$，$p_{液}=p_{气}$

若液滴不是球形面是有两个主曲率半径 R_1 和 R_2 的椭球，则可以导出

$$\Delta p=\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \tag{13-23}$$

当 $R_1=R_2$ 时，式(13－23)即为式(13－21)。

如果不是液滴而是具有内外两层液膜的液泡(如肥皂泡)，而内外两个液面的曲率半径又近似相等，则附加压力为

$$\Delta p=\frac{4\sigma}{R} \tag{13-24}$$

13.4.2　毛细管上升法测液体的表面张力

毛细管上升法测定液体的表面张力是拉普拉斯公式的应用之一，其原理如下：将一根半径为 r 的毛细管的一端垂直插入能够润湿管壁的待测液体中，如图13－9所示。毛细管内形成凹液面。由于附加压力的作用，凹液面下液体所受的压力小于平面液体所受的压力，则管内液柱上升，达到平衡时，上升液柱产生的静压力 $(\rho_l-\rho_g)gh$ 与附加压力 Δp 在数值上相等，$\rho_l\gg\rho_g$，则

$$\frac{2\sigma}{R}=\rho_l gh \tag{13-25}$$

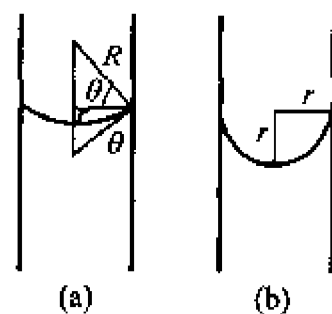


图 13－9　接触角

(a)$\theta\neq0$；(b)$\theta=0$

由图 13－9 可知，毛细管半径 r 与液面的曲率半径 R 及润湿角 θ 的关系是

$$R=\frac{r}{\cos\theta}$$

代入(13－25)

$$\sigma=\frac{\rho_l ghr}{2\cos\theta}$$

或写为

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho_l g r} \tag{13-26}$$

式中 ρ_l 为液体的密度($kg \cdot m^{-3}$),h 为液柱上升的高度,g 为重力加速度 $9.8m \cdot s^{-1}$(或 $9.8N \cdot kg^{-1}$)。

若 $\theta = 0, \cos\theta = 1$,即液体完全润湿管壁时,则式(13-26)变为

$$\sigma = \frac{1}{2}\rho_l g h r \tag{13-27}$$

通常 θ 不易测准,故毛细管升高法测定液体的表面张力,对 $\theta = 0$ 的液体较为准确。

若毛细管内液面呈凸形,例如玻璃毛细管插入水银中,附加压 Δp 为正值,则毛细管内液面低于管外液面,液面下降的高度也可用式(13-26)计算。这种毛细管内液面上升或下降的现象称为毛细管现象。由上述可知,表面张力的存在是弯曲液面产生附加压力的根本原因,而毛细管现象则是弯曲液面具有附加压力的必然结果。

13.4.3 弯曲液面上的饱和蒸气压

按第7章 Clapeyron-Clausius 方程计算出的蒸气压,只反映平表面液体蒸气压的数值,因在热力学推导时没有考虑表面的影响。当蒸气与高度分散的小液滴(液面呈凸状)成平衡,或者液体与高度分散蒸气气泡(液面呈凹面)成平衡时,蒸气压的数值并不一样,从图13-10可看出,与平面液面上的饱和蒸气压相比,凸面上的饱和蒸气压要高,凹面上的要低。

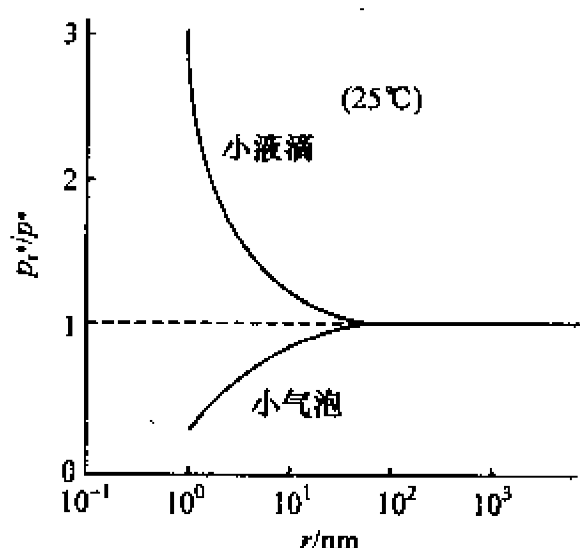


图13-10　表面曲率半径对水的蒸气压的影响

下面推导液面曲率半径对饱和蒸气压影响的定量关系式。

恒温下,当液体 i 处于平面液体时,达到气液平衡时,按相平衡条件

$$\mu_i^l(T, p^*) = \mu_i^g(T, p^*)$$

若其分散为半径为 r 的液滴,达气液平衡时,

$$\mu_i^l(T, p_r^* + \frac{2\sigma}{r}) = \mu_i^g(T, p_r^*)$$

两式相减,得

$$\mu_i^l(T, p_r^* + \frac{2\sigma}{r}) - \mu_i^l(T, p^*) = \mu_i^g(T, p_r^*) - \mu_i^g(T, p^*)$$

即

$$\Delta\mu_i^l = \Delta\mu_i^g$$

由$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$,恒温时 $d\mu = V_m dp$,则上式为

$$\int_{p^*}^{p_r^*+\frac{2\sigma}{r}} V_{m,i}^l dp^l = \int_{p^*}^{p_r^*} V_{m,i}^g dp^g$$

假设蒸气服从理想气体状态方程,液体不可压缩,则上式变为

$$V_{m,i}^l(p_r^* + \frac{2\sigma}{r} - p^*) = RT\ln\frac{p_r^*}{p^*}$$

一般情况下有$\frac{2\sigma}{r} \gg (p_r^* - p^*)$

故

$$V_{m,i}^l \cdot \frac{2\sigma}{r} = \frac{M_i}{\rho_i} \cdot \frac{2\sigma}{r} = RT\ln\frac{p_r^*}{p^*}$$

即

$$\ln\frac{p_r^*}{p^*} = \frac{2\sigma M}{RTr\rho} \tag{13-28}$$

式中 $V_{m,i}^l = \frac{M_i}{\rho_i}$,$M$ 是纯液体的摩尔质量,ρ 是纯液体在温度 T 时的密度,p^* 是温度 T 时平面上纯液体的饱和蒸气压,p_r^* 是温度 T 时曲率半径为 r 的弯曲液面上纯液体的饱和蒸气压。

式(13-28)称为 Kelvin 公式,它说明了液滴半径与蒸气压的关系。液滴半径愈小,蒸气压愈大。

对于平液面　$r=\infty$,　$\ln p_r^*/p^*=0$,　$p_r^*=p^*$

对于凸液面　$r>0$,　$\ln p_r^*/p^*>0$,　$p_r^*>p^*$

对于凹液面　$r<0$,　$\ln p_r^*/p^*<0$,　$p_r^*<p^*$

13.4.4 微小晶体的溶解度

Kelvin 公式也可应用于晶体物质,微小晶体的饱和蒸气压大于普通晶体的蒸气压,所以微小晶体的熔点低,溶解度大。用类似的方法可得 Kelvin 公式的如下形式

$$\ln\frac{C_r}{C_0} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r} \tag{13-29}$$

式中 σ 是晶体-液界面张力,M 是微小晶体的摩尔质量,ρ 是微小晶体密度,r 为微小晶体半径,C_r 是微小晶体溶解度,C_0 是普通晶体溶解度。从式(13-29)可看出,微小晶体愈小,其溶解度愈大。

13.5 新相生成和亚稳状态

由于微小液滴、微小晶体有较高的饱和蒸气压，所以它们容易蒸发、溶解。在凝结、结晶的过程中，生成的新相——微小液滴、微小晶体的存在是困难的。由于最初生成的颗粒是极其微小的，其比表面，比表面自由能都很大，体系处于不稳定状态。因此，在体系中要产生一个新相是比较困难的。由于新相难以生成，而引起各种过饱和现象，例如，过饱和蒸气、过冷液体、过热液体以及过饱和溶液，这些都是亚稳状态。虽然是热力学不稳定的状态，但由于新相难以生成，这些亚稳状态仍可长期存在。

13.5.1 过饱和蒸气

过饱和蒸气之所以存在是由于凝结时，新生成的是极微小的液滴，而微小液滴的蒸气压比平面液面的蒸气压高。蒸气对平面液面已饱和，但对微小液滴尚未饱和，微小液滴既不能产生又不能存在。这种按相平衡条件应凝结而未凝结的蒸气，称为过饱和蒸气。人工降雨的原理就是当云层中水蒸气达到饱和或过饱和状态时，在云层用飞机喷撒微小的 AgI 颗粒，此时 AgI 颗粒就成为水的凝结中心，使新相(水滴)生成时，所需要的过饱和程度大大降低，云层中的水蒸气就容易凝结成水滴而落向大地。

13.5.2 过热液体

若在液体中没有提供新相种子(气泡)的物质存在时，液体在沸腾温度时，将难以沸腾。因为液体沸腾时不仅在液体表面气化，而且在液体内部要自动生成极微小的气泡(新相)，但凹面液面的附加压力将使气泡难以形成。

例 13-1 在 101 325Pa、100℃ 的纯水中，在离液面 $h=0.02\text{m}$ 的深处，若能生成一个半径 $r=10^{-8}\text{m}$ 的小气泡，需克服多大压力？已知 100℃，纯水的表面张力 $\sigma=58.85\times10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，$\rho=958.1\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。

解 由 $\ln\dfrac{p_r^*}{p^*}=\dfrac{2\sigma M}{RT\rho r}$ 求得小气泡内饱和水蒸气的压力 $p_r^*=94\ 343.7\text{Pa}$。由 $\Delta p=\dfrac{2\sigma}{r}$ 算出凹液面对小气泡的附加压力 $p_{附加}=117.7\times10^5\text{Pa}$。小气泡承受的静压力 $p_{静压}=\rho gh=187.76\text{Pa}$。所以小气泡存在时，需要克服的压力为

$$p'=p_{大气}+p_{静压}+p_{附加}=118.6\times10^5\text{Pa}$$

从以上计算可知，100℃ 时小气泡内水的蒸气压为 94 343.7Pa 远小于小气泡存在时需克服的压力，因此小气泡不能存在。要使小气泡存在必须继续加热，使小气泡压

力等于或超过它应克服的压力时，小气泡才可能产生，液体才开始沸腾，此时，液体的温度必高于该液体的正常沸点。这种按相平衡条件应当沸腾而不沸腾的液体，称为过热液体。从计算可看出，凹液面的附加压力是造成液体过热的主要原因。

在实验中，为防止液体过热，常加入一些素烧瓷片或毛细管，因为这些多孔性物质中的孔中储有气体。加热时这些气体成为新相种子，因而绕过了产生极小气泡的困难阶段，使液体的过热程度大大降低。

13.5.3　过冷液体

在一定温度下，微小晶体的饱和蒸气压大于普通晶体，这是液体产生过冷现象的主要原因。微小晶体的熔点 t' 低于普通晶体的熔点 t。当液体冷却时，其饱和蒸气压沿图13－11中的 CD 线下降到 O 点，这时与普通晶体的蒸气压相等，按照相平衡条件应有晶体析出。但由于新生成的晶粒（新相）极微小，其熔点低，此时对微小晶体尚未达到饱和状态，所以不会有微小晶体析出。温度必须继续下降到正常熔点以下的 D 点，液体才能达到微小晶体的饱和状态而开始凝固，这种按相平衡条件应当凝固而未凝固的液体称为过冷液体。纯水可过冷到－40℃不结冰。在过冷液体中，若投入小晶体作为新相种子，则能使液体迅速凝固成晶体。

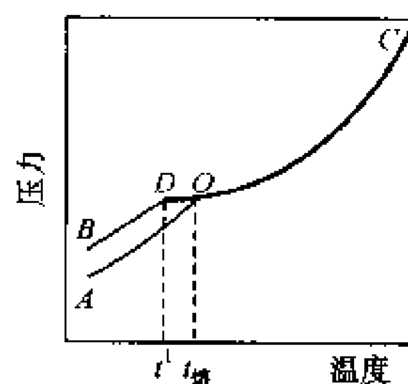


图 13－11　产生过冷液体示意图

13.5.4　过饱和溶液

在一定条件下，晶体的颗粒愈小，其溶解度愈大，对普通晶体已饱和的溶液，对微小晶体仍未达到饱和，不可能有微小晶体析出。这种按相平衡条件应当有晶体析出而未有晶体析出的溶液，称为过饱和溶液。在实验中常加入小晶体作为新相种子，防止过饱和浓度过高，可获得较大颗粒晶体。

13.5.5　分散度对物质化学活性的影响

物质的分散度增大，表面 Gibbs 自由能即增大，对于物质参加反应的能力即化学活性将会产生显著的影响。例如：某些金属，如铁、钴、镍等分散成极细的粉末时，将具有很高的化学活性，以致在空气中发生自燃。

若以下式表示某体系 Gibbs 自由能变化的总和

$$dG_{总} = dG_{体} + dG_{表}$$

式中 $dG_{总}$ 表示体系 Gibbs 自由能的总变化，$dG_{体}$ 为未考虑表面特性时体系 Gibbs 自由能变化，$dG_{表}$ 为体系中各组分表面 Gibbs 自由能变化的总和。以下列反应为例



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

设反应进程中体系各组分的比表面能(亦称界面张力)σ 保持不变,则 $dG_{表}$ 仅取决于表面积的变化,即

$$dG_{表} = \sum \sigma_i d\mathcal{A}$$

对上述反应而言,则

$$dG_{总} = dG_{体} + \sigma_{CaO(s)} d\mathcal{A}_{CaO(s)} - \sigma_{CaCO_3(s)} d\mathcal{A}_{CaCO_3(s)}$$

此式表明,$CaCO_3$ 的分散度愈高,其化学活性愈大,愈有利其分解反应正向进行。

由此可知,物质的分散度对化学活性有一定的影响,反应物的分散度增高,其化学活性增大,有利于反应的正向进行。而产物的分散度增大则不利于正向反应而有利于逆向反应进行。

13.6 溶液的界面吸附

13.6.1 溶液的界面吸附与表面过剩量

溶剂中加入溶质后会使表面张力发生改变,因而有溶质在溶液的界面层(表面层)有相对浓集和贫化的现象,这种现象称为溶液的界面吸附。溶质发生浓集的现象称为正吸附,溶质发生贫化的现象称为负吸附。讨论溶液界面层的吸附作用通常有两种方法:Gibbs 表面热力学方法和 Guggenheim 表面热力学方法。

1878 年,Gibbs 将界面相视为一个二维的几何平面,并假定界面相只有面积而没有体积,但具有其他热力学性质,这就是 Gibbs 模型。1940 年,Guggenheim 将界面相视作一个三维热力学相,具有一定的体积、内能、熵等。与 Gibbs 模型相比,Guggenheim 处理界面相的方法更接近于界面的真实物理状态。但是,Gibbs 的方法较为简单,并被普遍采用。

假定一个实际体系由 α 相和 β 相两相组成,如图 13 - 12(a)。按 Gibbs 的方法,如果将两相的交界面视为一个没有厚度的几何平面,称之为 Gibbs 分界面(dividing surface)。此分界面两侧的 α 相和 β 相的强度性质视为与实际体系中体相 α 和体相 β 的强度性质完全相同,以上标"σ"代表 Gibbs 分界面的任何热力学性质。因为 Gibbs 分界面没有体积,所以 $V^\sigma = 0$。令 V 表示实际体系的体积,V^α 和 V^β 分别为假想体系中 α 相和 β 相的体积,如图 13 - 12(b),则有

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^\sigma = V^\alpha + V^\beta$$

按照 Gibbs 的定义,Gibbs 模型中分界面虽无体积,但有其他热力学性质,例如内能 U^σ 和熵 S^σ 等,则 Gibbs 模型中体系的总内能 U 等于实际体系的总内能,即

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \quad 或 \quad U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta \tag{13-30}$$

同样地,Gibbs 模型中体系的总熵等于实际体系的总熵,即

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \quad 或 \quad S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta \tag{13-31}$$

设想在 V^α 范围内为均匀的 α 相，其中 i 组分的浓度等于其在 α 相本体中的实际浓度 c_i^α；同理，设想 V^β 范围内为均匀的 β 相，其中 i 组分的浓度等于其在 β 相本体中的实际浓度 c_i^β。则实际体系中组分 i 的物质量 n_i 与该组分在 Gibbs 模型中假想体系的 α 相和 β 相中物质量之和不一定相等，两者之差定义为组分 i 的表面过剩量(surface excess amount) n_i^σ，即

$$\begin{aligned} n_i^\sigma &= n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta) \\ &= n_i - (c_i^\alpha V_i^\alpha + c_i^\beta V_i^\beta) \end{aligned} \tag{13-32}$$

表面过剩量可以是正值、负值或零。

若 Gibbs 分界面面积为 $\mathscr{A}$，组分 i 的表面过剩浓度 Γ_i (surface excess concentration)的定义为

$$\Gamma_i \equiv \frac{n_i^\sigma}{\mathscr{A}} \tag{13-33}$$

需要说明的是，由于 n_i^σ 的值与 V^α 的值有关，而 V^α 的值与分界面的位置有关。Gibbs 选取溶剂为参考组分，规定溶剂的表面过剩量 n_1^σ 与表面过剩浓度 Γ_1^σ 等于零的位置为分界面的位置。因此，溶质的表面过剩量与表面过剩浓度都是相对于参考组分溶剂而言，可以写为 $n_{i(1)}^\sigma$ 和 $\Gamma_{i(1)}$。

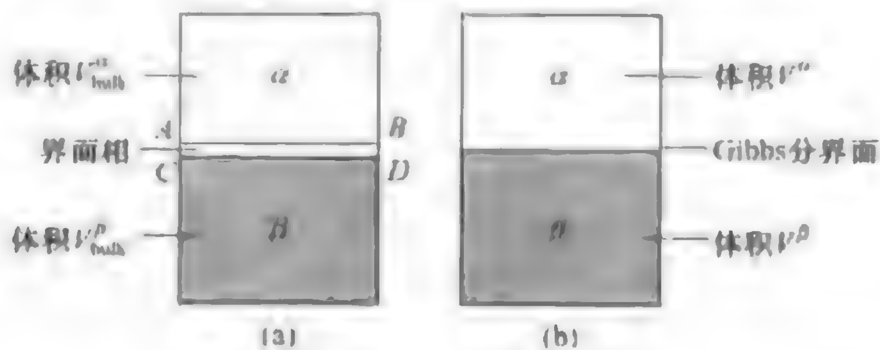


图 13-12 两相体系

13.6.2 Gibbs 吸附等温方程

下面推导表面吸附量与溶质在溶液中浓度、溶液表面张力、温度之间的定量关系。考虑到界面对体系性质的影响，其基本热力学方程为

$$dU = TdS - pdV + \sigma d\mathscr{A} + \sum_i \mu_i dn_i \tag{13-34}$$

由于考虑了表面效应，所以在 dU 的表达式中多了 $\sigma d\mathscr{A}$ 项。式(13-34)只适用于平衡体系，即只适用于可逆过程。

对于 Gibbs 模型中假想体系的 α 相和 β 相来说,应有

$$\mathrm{d}U^{\alpha}=T\mathrm{d}S^{\alpha}-p\mathrm{d}V^{\alpha}+\sum_{i}\mu_{i}\mathrm{d}n_{i}^{\alpha}$$

$$\mathrm{d}U^{\beta}=T\mathrm{d}S^{\beta}-p\mathrm{d}V^{\beta}+\sum_{i}\mu_{i}\mathrm{d}n_{i}^{\beta}$$

$$\mathrm{d}U^{\sigma}=\mathrm{d}U-\mathrm{d}U^{\alpha}-\mathrm{d}U^{\beta}$$

$$\mathrm{d}S^{\sigma}=\mathrm{d}S-\mathrm{d}S^{\alpha}-\mathrm{d}S^{\beta}$$

$$\mathrm{d}V=\mathrm{d}V^{\alpha}+\mathrm{d}V^{\beta}$$

$$\mathrm{d}n_{i}^{\sigma}=\mathrm{d}n_{i}-\mathrm{d}n_{i}^{\alpha}-\mathrm{d}n_{i}^{\beta}$$

因此

$$\mathrm{d}U^{\sigma}=T\mathrm{d}S^{\sigma}+\sigma\mathrm{d}\mathscr{A}+\sum_{i}\mu_{i}\mathrm{d}n_{i}^{\sigma}\tag{13-35}$$

在恒温、恒压下,假想体系中的 σ 分界面从状态 1 可逆地变到状态 2,而强度性质 T,σ 和 μ_i 保持不变,只改变分界面的大小和浓度 c_i,积分式(13-35)得

$$\int_{1}^{2}\mathrm{d}U^{\sigma}=T\int_{1}^{2}\mathrm{d}S^{\sigma}+\sigma\int_{1}^{2}\mathrm{d}\mathscr{A}+\sum_{i}\mu_{i}\int_{1}^{2}\mathrm{d}n_{i}^{\sigma}$$

$$U_{2}^{\sigma}-U_{1}^{\sigma}=T(S_{2}^{\sigma}-S_{1}^{\sigma})+\sigma(\mathscr{A}_{2}-\mathscr{A}_{1})+\sum_{i}\mu_{i}(n_{i,2}^{\sigma}-n_{i,1}^{\sigma})$$

如果体系的始态 1 是没有界面的状态,则上式中始态 1 的所有广度性质为零,去掉下标“2”后,上式变为

$$U^{\sigma}=TS^{\sigma}+\sigma\mathscr{A}+\sum_{i}\mu_{i}n_{i}^{\sigma}\tag{13-36}$$

式(13-36)的全微分为

$$\mathrm{d}U^{\sigma}=T\mathrm{d}S^{\sigma}+S^{\sigma}\mathrm{d}T+\sigma\mathrm{d}\mathscr{A}+\mathscr{A}\mathrm{d}\sigma+\sum_{i}\mu_{i}\mathrm{d}n_{i}^{\sigma}+\sum_{i}n_{i}^{\sigma}\mathrm{d}\mu_{i}\tag{13-37}$$

比较式(13-35)和(13-37)得

$$S^{\sigma}\mathrm{d}T+\mathscr{A}\mathrm{d}\sigma+\sum_{i}n_{i}^{\sigma}\mathrm{d}\mu_{i}=0\tag{13-38}$$

式(13-38)是 Gibbs-Duhem 公式对 Gibbs 分界面的应用。在恒温条件下,$\mathrm{d}T=0$,则式(13-38)变为

$$\mathscr{A}\mathrm{d}\sigma+\sum_{i}n_{i}^{\sigma}\mathrm{d}\mu_{i}=0$$

或

$$\mathscr{A}\mathrm{d}\sigma=-\sum_{i}n_{i}^{\sigma}\mathrm{d}\mu_{i}\tag{13-39}$$

式(13-39)称为 Gibbs 吸附等温式(adsorption isotherm)。应用式(13-33),Gibbs 吸附等温式可写成

$$\mathrm{d}\sigma=-\sum_{i}\Gamma_{i}^{\sigma}\mathrm{d}\mu_{i}\tag{13-40}$$

对于 n_1^{σ} 和 Γ_1^{σ} 取为零的分界面来说,Gibbs 吸附等温式可写成

$$\mathrm{d}\sigma=-\sum_{i\neq1}\Gamma_{i(1)}\mathrm{d}\mu_{i}\tag{13-41}$$

式(13－41)中的所有物理量都是实验可测量。应该强调指出,式(13－41)只适用于恒温平衡体系。

对于二组分体系,式(13－41)可写成

$$d\sigma = -\Gamma_{2(1)}d\mu_2 \tag{13-42}$$

两个体相中至少有一个相是固体或液体,我们称此相为 α 相,对于凝聚相来说,在恒温条件下,有

$$d\mu_2 = RT\text{d}\ln a_2^{\alpha}$$

代入式(13－42)得

$$d\sigma = -\Gamma_{2(1)}RT\text{d}\ln a_2^{\alpha}$$

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln a_2^{\alpha}}\right)_T \tag{13-43}$$

如果 α 相是理想稀溶液,组分2(溶质)的组成用物质的量浓度 c 表示,则 $a_2^{\alpha} = c_2^{\alpha}/c^{\ominus}$。这里 $c^{\ominus} = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,式(13－43)变成

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT}\left[\frac{\partial\sigma}{\partial\ln(c_2^{\alpha}/c^{\ominus})}\right]_T \tag{13-44}$$

即

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{c_2}{RT}\cdot\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}\right)_T \tag{13-45}$$

由式(13－45)可见,如果加入溶质能降低表面张力,$\frac{d\sigma}{dc_2}<0$,则 $\Gamma_{2(1)}>0$,发生正吸附;反之,若加入溶质能使表面张力增加,$\frac{d\sigma}{dc_2}>0$,则 $\Gamma_{2(1)}<0$,发生负吸附。

应用 Gibbs 等温方程计算某溶质的表面吸附量 $\Gamma_{2(1)}$,可采用下述两种方法。

(1) 在不同浓度下测得表面张力 σ,以 σ 对 c 作图。求得曲线上各指定浓度的斜率,则求得该浓度下的 $\frac{d\sigma}{dc_2}$ 值,代入式(13－45),可求得表面吸附量。

(2) 利用经验公式计算。应用较为广泛的是希施柯夫斯基(Шишковский)经验公式。它较好地表征了有机同系物溶液的表面张力与溶液浓度 c 之间的关系

$$\frac{\sigma_0-\sigma}{\sigma_0} = b\ln\left(1+\frac{c}{a}\right) \tag{13-46}$$

式中 σ_0 和 σ 分别是纯溶剂和溶液的表面张力,c 是溶液的本体浓度,b 表示同系物中共用常数,a 表示同系物中不同化合物的特性常数。

将上式对浓度 c 求微分,得

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{b\sigma_0}{a+c}$$

将此式代入 Gibbs 等温吸附方程,得到 Γ 与浓度 c 的关系式,即

$$\Gamma=\frac{b\sigma_0}{RT}\cdot\frac{c}{a+c}$$

定温下,$\frac{b\sigma_0}{RT}$为常数,以 k 表示,则上式可写为

$$\Gamma=\frac{kc}{a+c} \qquad (13-47)$$

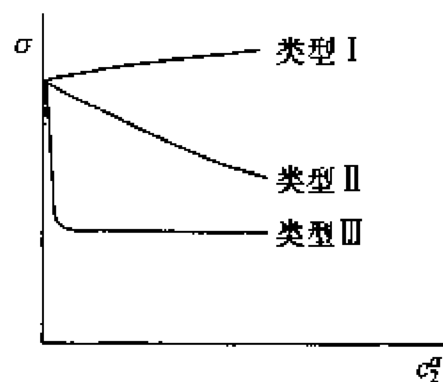


图 13-13　水溶液表面张力与浓度的关系

在稀水溶液中,可以观察到三种类型的溶质的行为,如图 13-13 所示。Ⅰ类溶质是使表面张力随溶质浓度的增加而升高,大多数无机盐类在水中的行为就属于Ⅰ类。无机盐水溶液的 σ 的增加可以解释为带异号电荷的离子间相互作用的机会在体相中比在界面相中多,导致界面相中离子数量的减少,故产生负吸附。Ⅱ类溶质使表面张力随溶质浓度的增加而逐渐降低,大多数水溶性有机化合物通常属于Ⅱ类。水溶性有机化合物一般含极性部分(例如,—OH 或—COOH)和非极性部分碳氢链。这类有机分子倾向于聚集在界面层中,它们的极性部分朝向体相中的极性水分子,而非极性部分倾向于离开体相溶液,在界面层中形成分子的定向排列,结果导致正吸附而降低表面张力。Ⅲ类溶质与Ⅱ类溶质相似,但表面张力在溶质浓度稍有增加时就迅速降低。长链有机酸的盐类(如肥皂,$RCOO^-Na^+$),烷基硫酸盐($ROSO_3^-Na^+$),烷基磺酸盐($RSO_3^-Na^+$),季铵盐[$(CH_3)_3RN^+Cl^-$]和聚氧乙烯化合物[$R(OCH_2CH_2)_nOH$,这里 $n=5\sim15$]等均属于Ⅲ类。Ⅲ类溶质在界面上的吸附作用最强。能显著地降低表面张力的溶质称为表面活性剂(surface active agent)。应该指出,称作表面活性剂的物质是对一定溶剂而言,通常系指水溶剂。

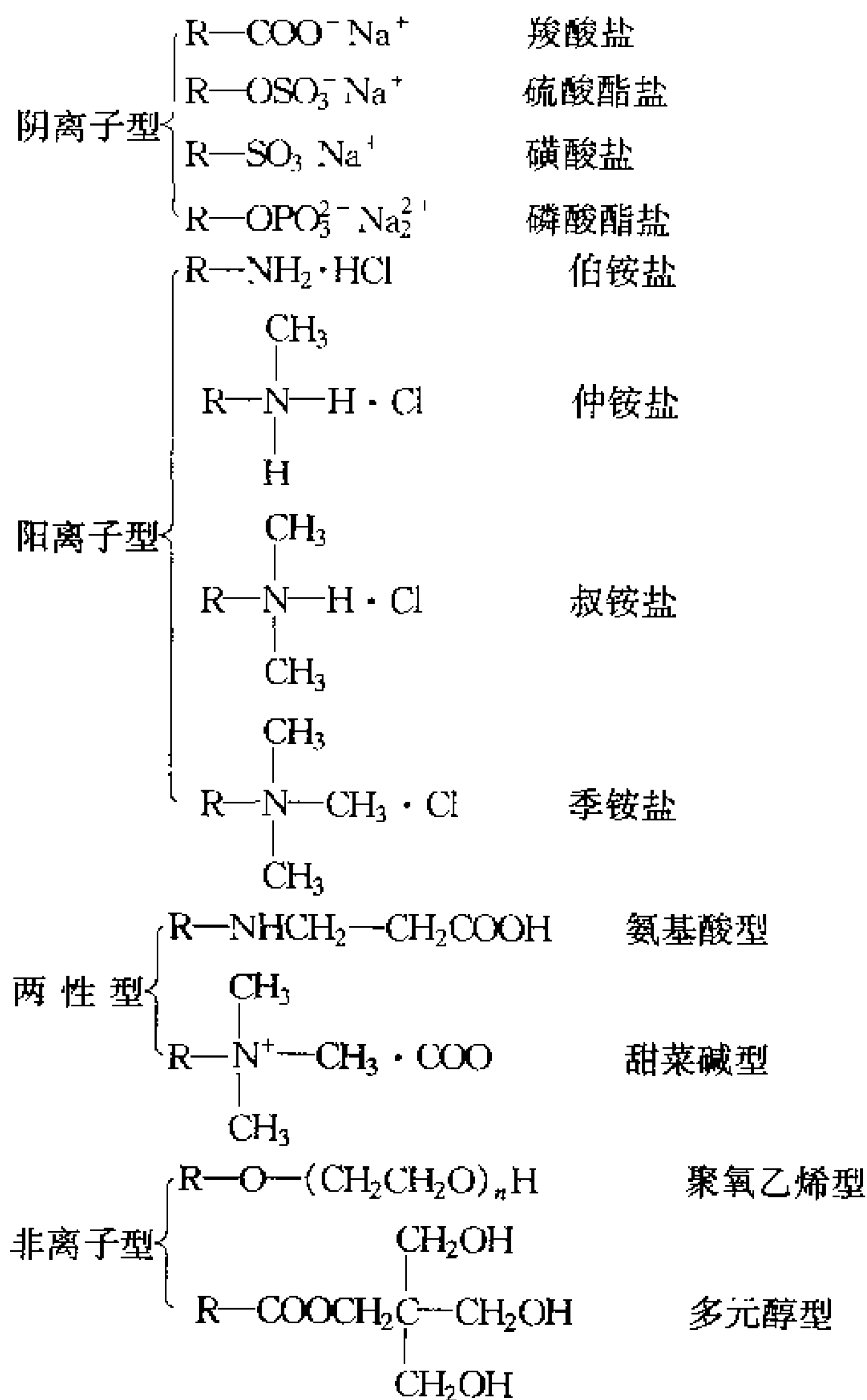
13.7　表面活性剂

13.7.1　表面活性剂的分类

表面活性剂可从用途、物理性质或化学结构方面进行分类,最常用的是按化学结构来分类,大体上可分为离子型和非离子型表面活性剂两大类。当表面活性物质溶于水时,凡能电离形成离子的称为离子型表面活性剂;凡不能电离形成离子的称为非离子型表面活性剂。离子型表面活性剂按离子所带电性,又可以分为阴离子型、阳离子型和两性型三种。这种分类方法便于正确选用表面活性剂。若某表面活性物质是阴离子型的,则它就不能与阳离子型的混合使用,否则就会产生沉淀

等不良后果。阴离子型表面活性剂可作为染色过程的匀染剂，与酸性染料或直接染料一起使用时不会产生不良后果，因酸性染料或直接染料在水中也是阴离子型的。

表面活性剂的具体分类如下：



13.7.2 表面活性剂的基本性质

表面活性剂分子结构具有不对称性，一般是由两部分组成，一端是具有亲水性的极性基，另一端是憎水性（或者说亲油性）烃基。图 13－14 是以油酸为例表示表面活性分子在结构上的共性。在两相界面上，极性基溶入极性溶剂，非极性部分溶入非极性溶剂，在界面定向排列，使界面的不饱和力场得到某种程度的平衡，从而

降低表面张力。表面张力对表面活性剂浓度的关系如图 13 - 15 所示。

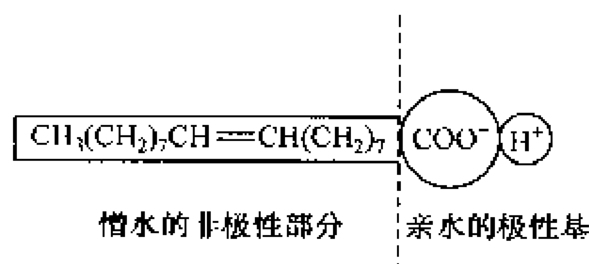


图 13 - 14　油酸分子按表面活性剂特点表示的模型

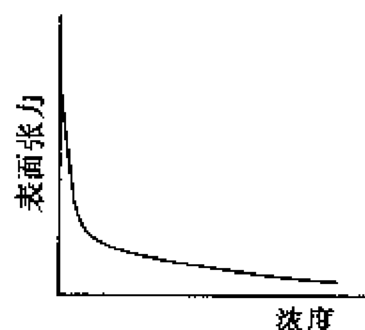


图 13 - 15　表面张力与浓度关系

在表面活性剂浓度很稀时,若稍微增加表面活性剂的浓度,它的一部分很快地聚集在水面,使水和空气接触面减小,从而使表面张力急剧下降。它的另一部分则分散在水中,有的以单分子存在,有的三三两两地相互接触,把憎水基靠在一起开始形成最简单的胶束(micelle),它是一种和胶体大小(1～100nm)相当的粒子。如图 13 - 16(a)所示,这相当于图 13 - 15 中表面张力急剧下降部分。

当表面活性剂浓度足够大达到饱和时,液面刚刚排满一层定向排列的分子膜,若再增加浓度,只能使水溶液中的表面活性分子开始以几十或几百个聚集在一起,排列成憎水基向里,亲水基向外的胶束(胶团)。如图 13 - 16(b)所示,这相当于图 13 - 15 中曲线的转折处。胶束形状可以是球状或层状。形成一定形状的胶束,所需表面活性剂的最低浓度,称为临界胶束浓度,以 CMC(critical micelle concentration)表示。

当超过临界胶束浓度时,再增加表面活性剂浓度,只能增加胶束的个数(也有可能使每个胶束所包含的分子数增多),如图 13 - 16(c)所示。由于胶束是亲水性的,它不具有表面活性,不能使表面张力进一步降低,这相当于图 13 - 15 中曲线上的平缓部分。

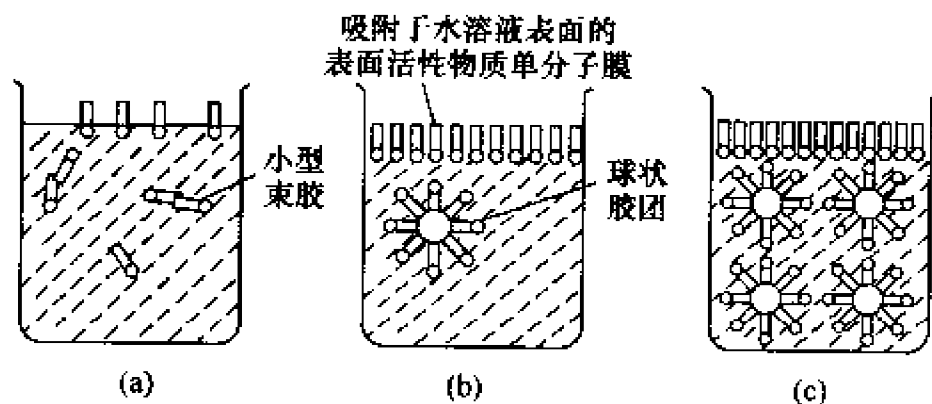


图 13 - 16　表面活性物质的活动情况和浓度关系示意图

(a)稀溶液;(b)临界胶团浓度的溶液;(c)大于临界胶团浓度的溶液

从图 13 - 15 可看出,要充分发挥表面活性剂的作用(如去污作用,增加可溶

性,润湿作用等),必须使表面活性剂浓度稍大于 CMC。

13.7.3　表面活性剂的应用

表面活性剂的种类繁多,应用广泛。对于一个指定的体系,如何选择最合适的表面活性剂,才可达到预期的效果,目前还缺乏理论指导。为解决表面活性剂的选择问题,许多工作者曾提出不少方案,比较成功的是 1945 年 Griffin 所提出的 HLB 法。HLB(hydrophile-lipophile balance)代表亲水亲油平衡。此法用数值的大小,来表示每一种表面活性物质的亲水性,HLB 值愈大,表示该表面活性剂的亲水性愈强。根据表面活性剂的 HLB 值的大小,就可知道它适宜的用途。表 13－3 给出这种对应关系。例如 HLB 值在 2～6 的可作油包水型的乳化剂,而 HLB 值在 12～18 的可作水包油型的乳化剂等。

表 13－3　表面活性物质的 HLB 值与应用的对应关系

表面活性物加水后的性质	HLB 值	应用
不分散	0, 2, 4	W/O 乳化剂[①] (2～6)
分散得不好	6	
不稳定乳状分散体	8	润湿剂 (8～10)
稳定乳状分散体	10	
半透明至透明分散体	12	洗涤剂 (12～14)　} O/W 乳化剂
透明溶液	14, 16, 18	增溶剂[②] (14～18)　} O/W 乳化剂

① 乳化剂分两种类型:一是水油型(W/O,即水分散在油中),另一为油水型(O/W,即油分散在水中)。

② 增溶剂——能增加微溶性或不溶性物质的溶解度的化学产品生成的溶液具有热力学稳定性,与乳化或共溶现象不同。

对离子型表面活性剂的 HLB 值可根据各官能团的 HLB 值(见表 13－4)进行计算。只需把此化合物中各官能团的 HLB 值代数和再加上 7。例如十六(烷)醇 $C_{16}H_{33}OH$ 的 HLB 值 $=7+1.9+16(-0.475)=1.3$。

对于非离子型表面活性剂的 HLB 值可用下法计算:

$$\text{非离子表面活性剂 HLB 值}=\frac{\text{亲水基部分的相对分子质量}}{\text{表面活性剂的相对分子质量}}\times\frac{100}{5}$$

$$=\frac{\text{亲水基质量}}{\text{憎水基质量}+\text{亲水基质量}}\times\frac{100}{5}$$

$$=(\text{亲水基质量分数}/\%)\times\frac{1}{5}$$

表 13-4　官能团 HLB 值

亲水官能团	HLB 值	憎水官能团	HLB 值
$-SO_4Na$	38.4	$-\overset{\vert}{C}H-$	-0.475
$-COOK$	21.1	$-CH_2-$	
$-COONa$	19.1	$-CH_3$	
磺酸盐	约 11.0	$-CH=$	
—N(叔胺 R_3N)	9.4		
酯(山梨糖醇酐环)	6.8	$-(CH_2-CH_2-CH_2-O-)$	-0.15
酯(自由的)	2.4		
$-COOH$	2.1		
—OH(自由的)	1.9		
$-O-$	1.3		
—OH(山梨糖醇酐环)	0.5		

虽然 HLB 值对选择表面活性剂有一定的参考价值,但确定 HLB 值的方法还很粗糙,所以单靠 HLB 值来选定最合适的表面活性剂还是不够的。

不同的表面活性剂常具有不同的作用。概括地说,表面活性剂具有润湿、助磨、乳化、去乳、分散、增溶、发泡和消泡,以及匀染、防锈、杀菌、消除静电等作用。因此在许多生产、科研和日常生活中被广泛地使用。有关这些具体应用,许多专著中有详细论述。

13.8　液面上的不溶性表面膜

13.8.1　单分子层表面膜

1774 年 Benjamin Franklin 作了这样一个实验,他把不足一茶匙的橄榄油放入湖水面上,观察到油很快在水面上铺展开来。油覆盖在水面上的面积约有三亩,而且油面平滑如镜。经过估计,水面上油层的厚度约为 24Å,相当于一个橄榄油分子的长度。这表明在水面上形成了单个分子厚的不溶性表面膜,称为单分子表面膜(monomolecular surface film)。不仅橄榄油能在水面上形成单分子表面膜,许多不溶于水的有机物,只要其分子是由长碳氢链和一个极性基团构成的,都能自动地在水面上铺展开来而形成单分子表面膜。例如,$CH_3(CH_2)_{16}COOH$(硬脂酸)、$CH_3(CH_2)_{11}OH$(月桂醇)、$CH_3(CH_2)_{14}COOC_2H_5$(棕榈酸乙酯)等分子中的长碳氢链使这些化合物在水中几乎不溶解。在室温下这类化合物大都是固体和高沸点液

体，其饱和蒸气压都比较低，都能在水面上形成单分子表面膜。不过纯固体样品比液体铺展的速度要慢得多，所以通常把固体样品溶在适当易挥发有机溶剂中，靠有机溶剂的铺展和蒸发来形成表面膜。

因为形成单分子表面膜的有机物质不溶于水中，并且蒸气压又很低，所以体相α（水）中和体相β（空气）中物质i的物质的量与界面相中物质i的物质的量相比可忽略不计，即$n_i^\alpha = 0 = n_i^\beta$，$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta = n_i$，这里$n_i$是体系中物质$i$的总物质的量，$\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / \mathscr{A} = n_i / \mathscr{A}$。在这种体系中$\Gamma_i^\sigma$与分界面的位置无关，具有明确的物理意义。$\Gamma_{i(1)} = \Gamma_i^\sigma$，而且总是正值，因此，在表面膜的存在下，水的表面张力总是降低的。

通常用 Langmuir 表面膜天平（surface balance）来研究表面膜，如图 13－17 所示。可扭动浮片将清洁水面与含单分子膜的水面分隔开。单分子膜中的有机物质分子具有二向度空间的热运动，对浮片产生压力，这种压力称为表面压π，可用与浮片相连的扭力天平测定。令σ^*和σ分别代表纯水和覆盖有单分子膜的水的表面张力，纯水的表面张力σ^*是单位长度（即浮片与表面膜接触线的长度）上施加在浮片上的力（方向为向右），σ是水面上单分子膜在单位长度上施加在浮片上的力（方向为向左）。由于$\sigma < \sigma^*$，所以单位长度上施加在浮片上的净力为$(\sigma^* - \sigma)$，把浮片向右扭动。此净力就是表面压π，即$\pi = \sigma^* - \sigma$，其量纲为力/长度。

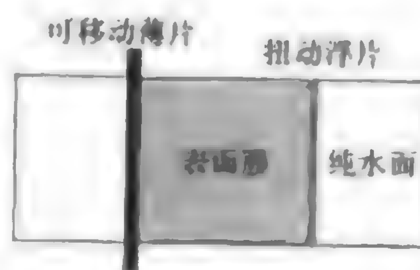


图 13－17 表面膜天平示意图

如果将图 13－17 中的可移动薄片向右移动，则缩小表面膜的面积$\mathscr{A}$，增加它的吸附量$\Gamma_i^\sigma = n_i / \mathscr{A}$。增加$\Gamma_i^\sigma$进一步降低$\sigma$，同时也增加$\pi$。因此，对于界面相中一定量物质$i$来说，在恒温条件下，表面压$\pi$与表面膜面积$\mathscr{A}$成反比。图 13－18 表示一定温度下，表面压$\pi$与表面膜面积$\mathscr{A}$的关系曲线。由图可知，当表面膜面积$\mathscr{A}$缩小至$\mathscr{A}_0$（C 点）时，进一步压缩面积，使表面压有显著升高。这表明界面相中的分子已经彼此完全靠拢，难以再进一步压缩，类似于三向度空间中的气体恒温压缩至液态。将C点所对应的面积$\mathscr{A}_0$除以$n_i L = N_i$（这里L是 Avogadro 常量，N_i是表面膜中物质i的分子数），即可求算出物质i的分子截面积$\mathscr{A}_0 / N_i$。Langmuir 发现，有机酸$CH_3(CH_2)_{14}COOH$，$CH_3(CH_2)_{16}COOH$和$CH_3(CH_2)_{24}COOH$分子截面积均为 20Å^2。这个数值与 X 射线衍射法所得数值基本相符，表明不溶性表面膜是单分子层的。分子截面积与碳氢链长度无关，表明在C点单分子层表面膜中的分子都是直立的，极性基团 COOH 朝向水中，非极性碳氢长链朝向气相，如图 13－19 所示。分子的极性部分称为亲水的（hydrophilic），非极性部分称为憎水的（hydrophobic）。

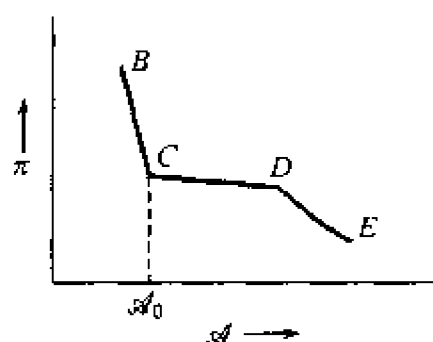


图 13-18　表面膜的 π-$\mathscr{A}$

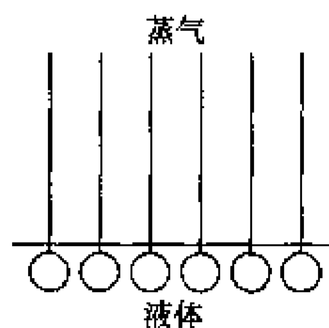


图 13-19　单分子层中分子定向排列

图 13-18 中的 DE 线段表示分子处于低表面压下,彼此有一定距离。DE 线段上的分子状态相当于二维气态,类似于三向度空间中气体处于低压状态。在高表面压下,CB 线段上的分子彼此完全靠拢,它的状态相当于二维液态,类似于三向度空间中液体处于高压状态。近似水平的 CD 线段表示分子中一部分处于二维气态,另一部分处于二维液态,类似于三向度空间中气液共存两相状态。利用电子显微镜观察 CD 线段上的表面膜状态,证实它是多相的。在此状态下,分子中的长碳氢链不是全部直立的,而是倾斜或平躺在水面上的。单分子表面膜的 π-$\mathscr{A}$ 曲线 $BCDE$ 类似于临界温度下三向度流体(气体和液体)的等温线。单分子表面膜在实际应用中有应用价值,例如可以降低储水库中水的表面蒸发速度,十六醇[$CH_3(CH_2)_{15}OH$]是常用的表面活性剂。

13.8.2　LB 膜

将不溶性单分子层表面膜转移到玻璃或金属表面,组建成单分子层或多分子层膜,称之为 Langmnir-Blodgett(LB)膜。

LB 膜具有以下特点:①膜的厚度可以从零点几纳米至几纳米;②有高度各向异性的层状结构;③具有完整无缺陷的单分子层膜。LB 膜根据制备方法的不同可以分为:X 型多分子层,Y 型多分子层和 Z 型多分子层膜。X 型膜是由亲油基团指向玻璃或金属板,亲水基团向外的多层单分子膜组成;Z 型膜是由亲水基团指向玻璃或金属板而亲油基团指向外面的多层单分子膜组成;如果是由 X 型单层膜和 Z 型单层膜交叉组成,这种多层膜称为 Y 型膜,如图 13-20 所示。

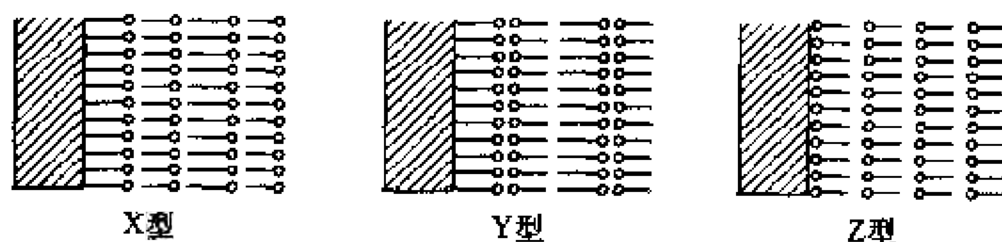


图 13-20　LB膜的结构

圆圈表示亲水基团,棒代表亲油基团

近年来LB膜不仅在微电子材料和非线性光学材料的应用研究上引起人们广泛地关注，而且在生物传感器等方面的开发应用也取得了一定的进展。

13.9 气体在固体上的吸附

13.9.1 固体表面的吸附

固体表面与液体表面一样，由于表面分子周围力场不平衡，固体表面也有表面张力和表面能。但固体表面不能像液体那样通过收缩表面积来降低体系的表面能，只能靠表面的剩余价力捕获停留在固体表面的气相中的分子来复盖表面积，这就形成了气体分子在固体表面浓集的现象，这种现象称为固体对气体的吸附。被吸附的物质叫吸附质(adsorbate)，吸附其他分子的固体叫吸附剂(adsorbent)。吸附是固体的界面现象，不同于渗入固体内部(体相)的吸收(absorption)，吸收是整体现象。例如：$CaCl_2$ 吸收水分生成水合物就是一种吸收作用。在实际工作中有时吸附与吸收同时发生，在实验观察中难以区分，因而合并称为吸着(Sorption)。

13.9.1.1 吸附热

吸附过程也会有热效应，称之为吸附热(heat of adsorption)。在给定的温度和压力下，吸附是自动进行的，因此吸附过程的 Gibbs 自由能 $\Delta G<0$。当气体分子被吸附在固体表面上时，气体分子由原来的三维空间运动，转变为二维空间的运动，混乱度降低，因而过程的熵变 $\Delta S<0$，根据热力学公式，$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，必然有 $\Delta H<0$，即等温吸附为放热过程。

吸附热可以由量热法测量，也可以在保持吸附量不变的情况下，测定压力和温度的关系曲线，按 Clausius-Clapeyron 方程计算

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{V_{ads}}=\frac{-\Delta_{ads}H}{RT^2} \tag{13-48}$$

13.9.1.2 物理吸附与化学吸附

按照固体表面分子对气体分子作用力性质的不同，吸附可分为两大类：物理吸附和化学吸附。在物理吸附中，气体分子与固体表面的结合是靠较弱的范德华力，相当于气体分子在固体表面的凝聚。而在化学吸附中，气体分子与固体表面的结合是靠较强的化学键力，相当于发生化学反应。在物理吸附中，吸附热类似于气体的液化热，例如，N_2 在铁表面上的积分物理吸附热为 $-10kJ\cdot mol^{-1}$，面 N_2 气的液化热为 $-5.7kJ\cdot mol^{-1}$，两者具有相同的数量级。化学吸附热类似于化学反应热效应，其值大于物理吸附热，例如，N_2 气在铁表面上的化学吸附热为 $-150kJ\cdot mol^{-1}$。

在物理吸附中，当形成单分子吸附层时，被吸附的气体分子与气相中的气体分

子之间有分子间吸引力(范德华力),所以还可以形成第二、第三等吸附层。这就是说,物理吸附除单分子层外,还可以是多分子层的。单分子层的物理吸附的焓变决定于气固间的分子作用力,而第二、第三等多分子层的物理吸附的焓变决定于气体分子间的作用力。由于分子间作用力的性质不同,第一层分子的物理吸附热不同于第二、第三等层分子的物理吸附热,后者更接近于气体的液化热。达成物理吸附平衡是较快的,因为不需要活化能,而且过程是可逆的。在气体或蒸气的饱和蒸气压下,多分子层的物理吸附将变成连续的气体液化过程,在多孔性固体中将发生毛细管凝结现象。

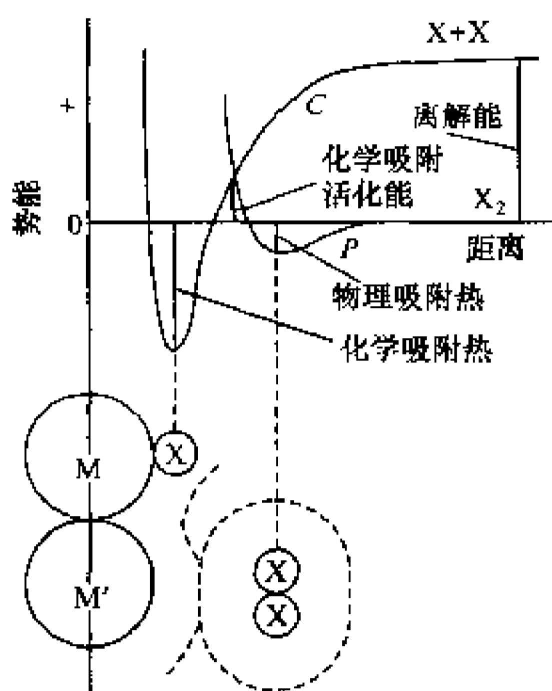


图 13-21　两类吸附的势能曲线

在化学吸附中,一旦在固体表面上形成单分子层的被吸附气体分子,气体与固体之间再也不能继续发生化学吸附。这就是说,化学吸附只能是单分子层的,不是多分子层的。化学吸附需要活化能,所以过程较慢,而且是不可逆的。虽然化学吸附是单分子层的,但在化学吸附层上有时也可以继续发生多分子层的物理吸附。

物理吸附和化学吸附的本质区别可用如图 13-21 所示的势能曲线来表示。图中曲线 P 表示固体金属 M 与双原子分子气体 X_2 之间的物理作用能。曲线 C 表示化学作用能,其中包括分子 X_2 离解成 2X 原子的离解能。由图中的两条曲线可知,开始时的物理吸附的存在对化学吸附产生很重要的促进作用。如果不存在物理吸附作用,则化学吸附的活化能将等于气体分子 X_2 的离解能。如果气体分子首先被物理吸附在固体表面上,则化学吸附将会沿着较低能量途径发生。从物理吸附转变成化学吸附发生在曲线 P 与 C 的相交点上,在此相交点上的能量等于化学吸附的活化能。此活化能的大小决定于曲线 P 和 C 的形状。氢气在大多数金属表面上的化学吸附的活化能较低。

如果化学吸附的活化能是很高的话,这意味着在低温下化学吸附的速度是很慢的,实际上只能观察到物理吸附。图 13-22表示在一定压力下,固体表面上气体的平衡吸附量与平衡温度的关系曲线,称为吸附等压线(adsorption isobar),曲线(a)表示物理吸附平衡,曲线(b)表示化学吸附平衡,曲线(c)表示化学吸附速度较慢,但仍能发生的非平衡吸附。

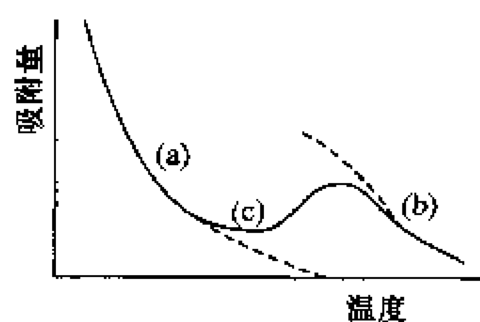


图 13-22　吸附等压线

13.9.1.3 吸附曲线

考察固体对气体的定量吸附,通常采用吸附量这一术语。所谓吸附量是指在一定温度和压力条件下,当吸附达平衡时(即吸附速率等于脱附速率),单位质量的固体吸附剂所吸附气体的物质量,或单位质量的固体吸附剂所吸附的气体物质在标准态下的体积。

当吸附达到平衡时,表示吸附量与温度、压力三者之间关系的曲线为吸附曲线。吸附曲线分为三类:①在一定温度下,平衡吸附量与平衡压力的关系曲线称为吸附等温线(adsorption isotherm);②在一定压力下,固体表面气体的平衡吸附量与平衡温度的关系曲线,称为吸附等压线(adsorption isobar);③在一定吸附量下,平衡压力与平衡温度的关系曲线,称为吸附等量线(adsorption isostere)。三种吸附曲线中,以吸附等温线最为重要。

13.9.2 吸附等温方程(吸附等温式)

13.9.2.1 吸附等温线

由于吸附质与吸附剂之间的作用力不同,而且吸附剂的表面状态也具有差异性,吸附等温线的形式是多种多样的。根据实验结果,Brunaur 把物理吸附等温线区分为五种类型,如图 13-23 所示。类型Ⅰ吸附等温线(例如,氨在木炭或分子筛上的吸附)表现吸附量随压力的升高很快达到一个极限值 V_m。这种类型称为 Langmuir 型,吸附是单分子层的。化学吸附等温线一般属于类型Ⅰ。均匀细孔结构的固体(例如,分子筛)上的气体物理吸附等温线也属于类型Ⅰ。

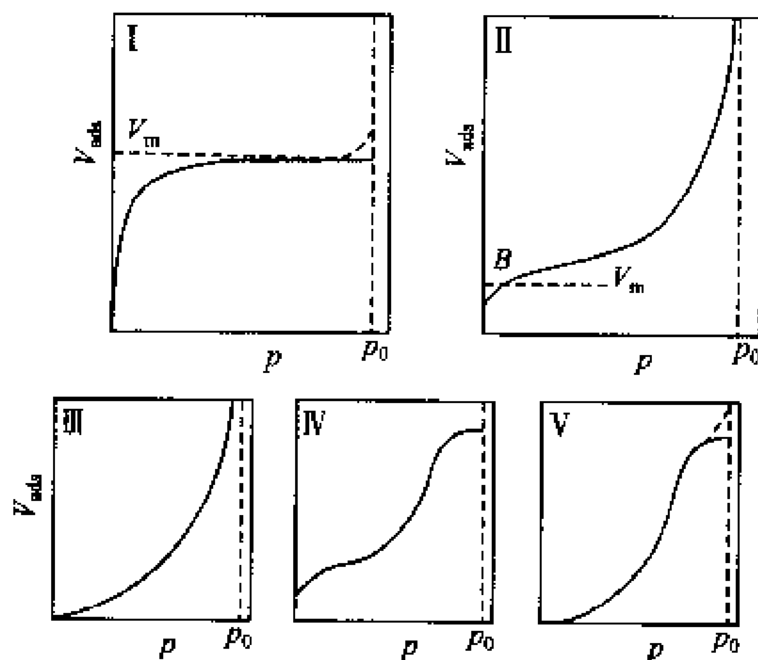


图 13-23 吸附等温线的类型(p_0=饱和蒸气压)

类型Ⅱ吸附等温线(例如,77K时氮在硅胶上的吸附)表现固体表面上的多分子层物理吸附,B点表示单分子层物理吸附的形成。

类型Ⅳ吸附等温线(例如,320K时苯蒸气在氧化铁凝胶上的吸附)表现有毛细管凝结现象发生,吸附的上限主要决定于总孔体积及有效孔径。

类型Ⅲ(例如,352K时溴蒸气在硅胶上的吸附)和类型Ⅴ(例如,373K时水蒸气在木炭上的吸附)两种吸附等温线不表现出开始吸附的迅速增加,单分子层中的吸附力较弱,这两类吸附比较少见。

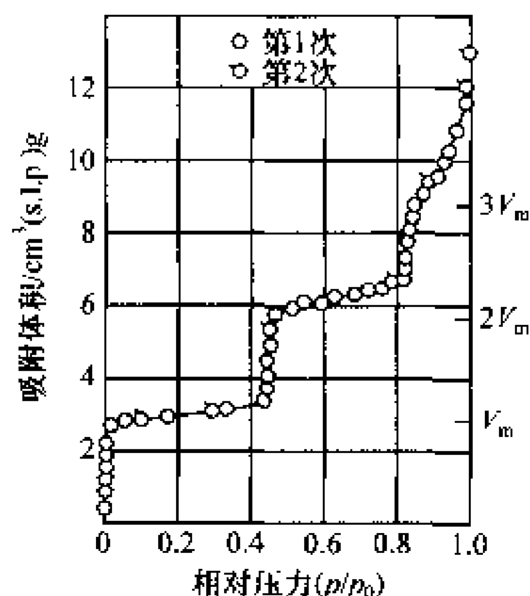


图 13-24　逐级吸附等温线

许多吸附等温线的形状是介于上列五种类型中的两种或三种之间,有的完全不能归属于其中任一种类型。例如,图13-24所示的氮气在90K时在碳黑上的逐级吸附等温线(stepwise isotherm)。逐级吸附一般发生在表面均匀的固体上,每一级吸附相当于单分子层吸附的完成。物理吸附除了发生单分子层吸附、多分子层吸附外,还包括毛细管凝结,通常这三种现象是重叠发生的。

在13.4中已介绍过,弯曲液面上的饱和蒸气压不同于平面液面上的蒸气压。如果液面是凹形的,则 $p_r^* < p^*$(因 r 是负值)。所以,根据下列Kelvin公式,一个能润湿毛细管壁的液体在毛细管中其气液界面呈凹形,具有较低的饱和蒸气压

$$RT\ln\frac{p_r^*}{p^*} = -\frac{2\sigma V_m\cos\theta}{r}$$

式中 r 是毛细管半径;θ 是液体与毛细管壁的接触角;V_m 是液体的摩尔体积。

因此在毛细管中,一个能润湿毛细管壁的液体的蒸气在低于其正常饱和蒸气压的压力下即能发生凝结现象。Zsigmondy认为这种现象也能发生在多孔性固体中。孔中的毛细管升高能导致较细的孔中完全充满凝结液体,而较粗的孔中却是完全空的。在某一低于正常饱和蒸气压的压力下,某一大小及其以下的所有孔道均将充满液体,而超过此大小的所有孔道将是空的。根据毛细管凝结现象,我们可从吸附等温线获得多孔性固体的孔径分布知识。

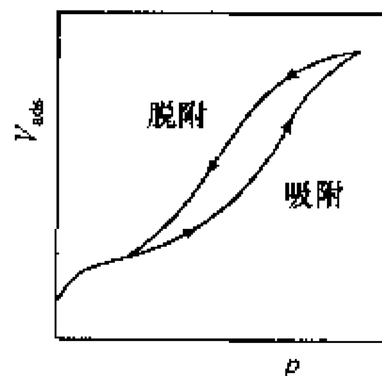


图 13-25　吸附滞后环

毛细管凝结现象是多孔性固体的物理吸附的一个重要特征,它可以用来解释吸附滞后现象。所谓吸附滞后(adsorption hysteresis)就是脱附(吸附的逆过程)等温线与吸附等温线不重合,如图13-25所示。对吸附滞后现象的一种解释是接触角滞后。液体在干燥固体表面上铺

展时的吸附接触角一般大于液体在潮湿固体表面上脱离时的脱附接触角。显然，由 Kelvin 公式可知，在相同的吸附量和脱附量下，脱附的平衡压力低于吸附的平衡压力，如图 13-25 所示，脱附等温线位于吸附等温线的左边。另一种解释吸附滞后是所谓"墨水瓶"(ink-bottle)理论。孔的形状象一只墨水瓶，瓶颈细长，瓶体宽大。当 p_r^*/p^* 达到相应于内部粗孔值时所有孔道都充满液体；但是一旦充满液体后，孔内液体当 p_r^*/p^* 减小到相应于细孔值时就能蒸发出来，这就是说，"进孔难，出孔易。"

13.9.2.2 吸附等温式

常用的三个吸附等温式为：Langmuir 公式、Freundlich 公式和 BET 公式。

1. Langmuir 吸附等温式

1918 年美国化学家 Irving Langmuir 提出一个简单的固体表面上的吸附模型，从而导出吸附等温式。Langmuir 吸附理论的基本假定如下：

(1) 气体分子在固体表面的吸附是单分子层的。只有当气体分子碰撞到固体的空白表面上才能被吸附，而对已被吸附分子的碰撞是弹性碰撞。

(2) 固体表面是均匀的，即表面上各部位的吸附能力相同。吸附热与表面复盖度无关。

(3) 被吸附分子之间没有相互作用力。被吸附分子处在特定的固体吸附剂表面位置上(即定域的)。

(4) 吸附平衡是一种动态平衡。当达到吸附平衡时，吸附速率等于脱附速率。

设 θ 为达吸附平衡时被吸附分子复盖的表面积占固体总表面积的分数，称之为复盖度。而$(1-\theta)$即为空白表面积的分数。吸附速率与气相中气体的压力 p 和空白表面积分数$(1-\theta)$成正比，即

$$r_a = k_a p(1-\theta)$$

而脱附速率 r_d 应与表面复盖度 θ 成正比，即

$$r_d = k_d\theta$$

式中 k_a、k_d 分别为吸附速率常数和脱附速率常数。达吸附平衡时，吸附速率等于脱附速率，即

$$k_a p(1-\theta) = k_d\theta$$

$$\theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{(k_a/k_d)p}{1+(k_a/k_d)p} = \frac{bp}{1+bp} \qquad (13-49)$$

式中 $b = \dfrac{k_a}{k_d}$，称为吸附系数(adsorption coefficient)，是与温度有关的常数，p 为平衡压力。式(13-49)即为 Langmuir 吸附等温方程。如以 V_m 表示固体表面盖满一层气体分子后的饱和吸附量，则表面覆盖度

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1+bp} \tag{13-50}$$

将式(13-50)写为直线方程形式

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{bV_m p} \tag{13-51}$$

若以 $1/V$ 对 $1/p$ 作图,得一直线,直线的斜率为 $1/bV_m$,截距为 $1/V_m$。

利用 Langmuir 吸附等温式可以解释图 13-23 中 I 类吸附等温线:

(1) 当压力较低或吸附很弱时,$bp \ll 1$,式(13-49)即为

$$\theta \doteq bp \quad 或 \quad V = V_m bp$$

V 与 p 呈直线关系,即图中低压部分。

(2) 当压力足够高或吸附较强时,$bp \gg 1$,式(13-49)为

$$\theta \doteq 1 \quad 或 \quad V \doteq V_m$$

此时,达到了饱和吸附,表面已盖满一层,吸附量为定值,相当于图 13-23 中高压部分。

(3)只有当压力适中或吸附作用适中时,吸附量与压力呈曲线关系。

如果是气体混合物在固体表面上发生竞争吸附时,则 Langmuir 等温式可以写成通式如下

$$\theta_i = \frac{V_i}{V_{m,i}} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_i b_i p_i} \tag{13-52}$$

例如气体 A 和 B 混合物在固体表面上的混合吸附,对组分 A 来说,应有

$$\theta_A = \frac{V_A}{V_{m,A}} = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

对组分 B 来说,应有

$$\theta_B = \frac{V_B}{V_{m,B}} = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

式中 p_i(例如,p_A 和 p_B)是组分 i 的平衡分压。

应该指出,Langmuir 在导出吸附等温式中所作的假定大多数是不符合实际情况的。大多数固体表面是不均匀的,脱附速度与被吸附分子所处的位置有关。被吸附分子间的相互作用力一般是较大的,这表现在吸附热与覆盖度 θ 有关。大量实验事实证明,被吸附分子可以在固体表面上移动,特别是在高温下的物理吸附表现得更为明显。Langmuir 由于对表面化学研究的贡献而获得 1932 年诺贝尔化学奖。

2) Freundlich 吸附等温式

平衡吸附量与平衡压力的关系表示为如下形式

$$V = kp^{\frac{1}{n}} \tag{13-53}$$

式中 k 和 n 是常数，n 大于1。取对数后得

$$\lg V = \lg k + \frac{1}{n}\lg p \tag{13-54}$$

即 $\lg V$ 对 $\lg p$ 作图，应得一条直线。

Freundlich 公式本来是一个经验公式，但是可以从理论上推导出来。修正 Langmuir 的固体表面绝对均匀的假定，而把固体表面上的吸附中心按不同吸附热分成若干种，每一种吸附中心具有一定的吸附热。吸附热是以指数形式随表面覆盖度而变的。实际上，Freundlich 公式是 Langmuir 公式分布的求和，但是每一个 Langmuir 公式中的气体吸附量不达到极限值 V_m。Freundlich 公式不适用于很高压力下的吸附，但是在中间压力下比 Langmuir 公式更为准确。

3) Brunauer-Emmett-Teller(BET)吸附等温式

Langmuir 公式和 Freundlich 公式只适用于类型Ⅰ吸附等温线。因为物理吸附中的分子间作用力类似于气体液化，即范德华力，所以物理吸附即使发生在平面和凸面上，也不只限于单分子吸附层，而是可以发生多分子吸附层。BET 吸附理论是 Langmuir 处理方法的推广，用来导出多分子吸附层的吸附等温式。在 BET 公式的推导中，分别处理不同吸附层的吸附平衡时吸附速度等于脱附速度，并假定第一吸附层的吸附热为 $\Delta_{ads}H_1$，第二和以后各吸附层的吸附热均等于气体的液化热 $\Delta_g^l H$，这就是说，把第二和以后各吸附层的吸附视作气体的液化。BET 公式一般表示为如下形式

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\cdot\frac{p}{p_0} \tag{13-55}$$

式中 V 和 V_m 的意义与前同，C 是常数，近似地等于 $\exp[(\Delta_{ads}H_1 - \Delta_g^l H)/RT]$，$p_0$ 是吸附平衡温度下吸附质的饱和蒸气压。$p/V(p_0 - p)$ 对 p/p_0 作图，应得一直线，从直线的斜率和截距，可求出 C 和 V_m，即

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}}$$

式(13-55)主要适用于类型Ⅱ吸附等温线，此外，在低压下变为 Langmuir 公式。当常数 $C<2$ 时，可以得到不常见的类型Ⅲ吸附等温线，不同 C 值的吸附等温线的类型，如图13-26所示。

BET 吸附理论也适用于多孔性固体中的吸附作用。如果吸附作用只限于 n 个分子层(n 与孔大小有关)，则 BET 公式为下列形式

$$V = \frac{V_m C x}{(1-x)}\cdot\frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+(C-1)x - Cx^{n+1}} \tag{13-56}$$

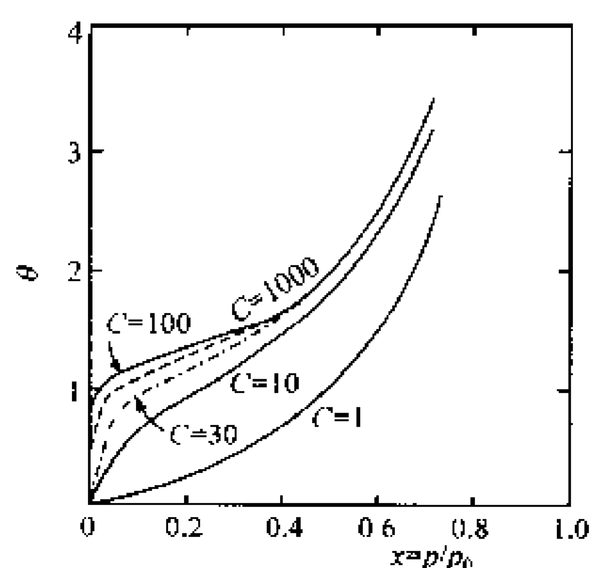


图 13-26　BET 等温线

式中 $x=p/p_0$。式(13-56)是 BET 公式的通式,当 $n=1$ 时(单分子吸附层),变为 Langmuir 公式;当 $n=\infty$时(自由平面上的吸附作用),变为式(13-55)。

平衡压力在 $0.05p_0$ 和 $0.35p_0$ 之间的实验吸附等温线与 BET 公式的计算值能较好地符合。利用 BET 公式来测定固体表面积的吸附质气体,通常使用 77K(液氮温度)时的氮气(称为低温氮吸附法)。单分子吸附层中每一个被吸附的氮分子的有效截面积由液氮密度($0.81\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)算得。Emmett 和 Brunauer 按式(13-57)算得液氮分子的有效截面积为 $16.2\times10^{-20}\text{m}^2$

$$A_m=f\left(\frac{M}{\rho L}\right)^{\frac{2}{3}}\times10^{14}\text{nm}^2 \tag{13-57}$$

式中 A_m 是吸附质分子的有效截面积,M 是吸附质的摩尔质量,ρ 是吸附质的密度,L 是 Avogadro 常量,f 是密堆积因子,与吸附相的几何结构有关,六方密堆积的 $f=1.091$。从 V_m 值和 A_m 值,按下式可求算固体表面积(单位质量固体的表面积,称为比表面)S

$$S=\frac{A_mLV_m}{22\,400} \tag{13-58}$$

式中 V_m 的单位为标准状况下的 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$。

13.10　吸附的统计力学

本节我们用统计力学方法,推导出气体在固体表面上的单分子层吸附的等温式。

13.10.1　单分子层吸附

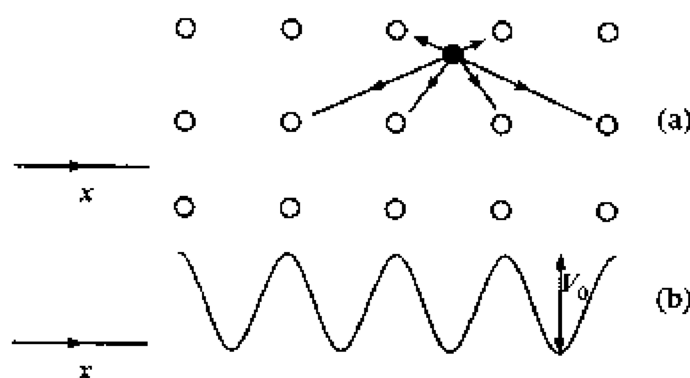


图 13-27　单分子层吸附

气体分子在固体表面的吸附可用图 13-27 表示。图 13-27(a)表示固体表面的横断面,“o”表示固体表面原子,“•”表示被吸附气体分子,“→”表示固体表面原子与被吸附气体分子之间的吸引力。图 13-27(b)表示固体表面势能

的变化。活性中心的势能最低,处于能谷位置。V_0 表示活性中心的势能。若一个活性中心最多只能吸附一个气体分子,这就是单分子层吸附。若被吸附气体分子的动能小于 V_0,则被吸附分子只能限制在能谷位置,这是单分子层定域吸附。若被吸附分子的动能大于 V_0,被吸附分子可越过能谷,在整个固体表面游动,这是非定域吸附。

13.10.1.1 定域吸附

单分子层定域吸附仍采用 Langmuir 吸附模型。根据这一模型,先求出气相、吸附相的正则配分函数,把气相和吸附相当作彼此独立的子体系,组成一个复合体系。求出复合体系的正则配分函数,再根据吸附平衡时,体系的微观状态数最多,即体系的正则配分函数达到最大值的原理推导出吸附等温式。

设气相是由 N 个同种分子组成的理想气体,其中有 M 个分子被吸附,气相中还剩余$(N-M)$个分子。设固体表面有 B 个活性中心,即有 B 个可区别的吸附位置,这 B 个吸附位置吸附气体分子的能力是相同的。一般情况下均有 $M<B$。在吸附过程中 M 是变数,但复合体系可当作 T、V、N 恒定的封闭体系,可用正则系综方法处理。对任一 M 值,气相、吸附相和复合体系的配分函数可表示如下

1) 气相正则配分函数 Z_g

气相可当作近独立离域粒子体系,其正则配分函数 Z_g为

$$Z_g=\frac{q_g^{(N-M)}}{(N-M)!} \tag{13-59}$$

式中 q_g是气相中一个气体分子的配分函数,$(N-M)$是气相中的分子数,$(N-M)!$ 是等同性修正。

2) 吸附相正则配分函数 Z_a

根据 Langmuir 吸附模型,吸附相中被吸附分子之间的相互作用可忽略不计,吸附相可当作近独立定域粒子体系。若一个吸附分子的配分函数为 q_a,则吸附相的正则配分函数应为 q_a^M。但是由于 B 个吸附位置是可以区别的,并且$M<B$,所以还有 M 个吸附分子放到 B 个可别位置上的方式数问题,这相当于从 B 个可别位置中每次挑出 M 个来,为同种吸附分子占据的方式数为$\frac{B!}{M!\ (B-M)!}$。在 Z_a表达式中,对于每一种排列方式均有一个 q_a^M项。吸附相的正则配分函数 Z_a应为

$$Z_a=\frac{B!}{M!\ (B-M)!}q_a^M \tag{13-60}$$

3) 复合体系正则配分函数 Z_M

把气相和吸附相组成一个复合体系,并且近似地认为吸附相与气相之间是互相独立的,则复合体系的正则配分函数可表示为

$$Z_M = Z_a \cdot Z_g$$

$$= \frac{B!}{M!\ (B-M)!} q_a^M \cdot \frac{q_g^{(N-M)}}{(N-M)!} \tag{13-61}$$

4）吸附平衡条件

在吸附过程中吸附分子数 M 是在不断变化的，可以从 0 到 B 值。但当吸附达到平衡时，最可几分布的 M 值一定使体系的微观状态数达到最大值，而体系的正则配分函数是体系所有可能的微观运动状态的 Boltzmann 因子之和。因此，吸附平衡时的 M 值一定使 Z_M 达到极大，当然也使 $\ln Z_M$ 达到极大，吸附平衡条件为

$$\left(\frac{\partial \ln Z_M}{\partial M}\right)_{T,V,N} = 0 \tag{13-62}$$

将式(13-61)取对数，并应用 Stirling 公式，得到

$$\ln Z_M = B\ln B - M\ln M - (B-M)\ln(B-M) + M\ln q_a + (N-M)\ln q_g - (N-M)\ln(N-M) + (N-M) \tag{13-63}$$

式中 N、B、q_g 和 q_a 都与 M 无关。式(13-63)对 M 偏微商后得

$$\left(\frac{\partial \ln Z_M}{\partial M}\right)_{T,V,N} = -\ln M + \ln(B-M) + \ln q_a - \ln q_g + \ln(N-M) = 0$$

$$\ln\left[\frac{(B-M)(N-M)}{M} \cdot \frac{q_a}{q_g}\right] = 0$$

$$\frac{B-M}{M} = \frac{q_g}{(N-M)q_a} \tag{13-64}$$

式中 q_g 是气相中一个气体分子的配分函数，可表示为 $q_g = f_g V$，这里 f_g 是除体积因子以外的气相中一个气体分子的配分函数，则式(13-64)可表示为

$$\frac{B-M}{M} = \frac{f_g V}{(N-M)q_a} \tag{13-65}$$

气相可视作由$(N-M)$个分子组成的理想气体，应用理想气体状态方程式，可得到

$$\frac{V}{N-M} = \frac{kT}{p}$$

代入式(13-65)得

$$\frac{B-M}{M} = \frac{f_g kT}{pq_a} \tag{13-66}$$

令 $\theta \equiv \dfrac{M}{B}$，称为覆盖度，则式(13-66)可写成

$$\frac{1}{\theta} - 1 = \frac{f_g kT}{pq_a}$$

$$\theta=\frac{q_{a}p}{f_{g}kT+q_{a}p}=\frac{\frac{q_{a}p}{f_{g}kT}}{1+\frac{q_{a}p}{f_{g}kT}} \tag{13-67}$$

令

$$b\equiv\frac{q_{a}}{f_{g}kT} \tag{13-68}$$

则式(13－67)就变为 Langmuir 吸附等温式，即

$$\theta=\frac{bp}{1+bp} \tag{13-69}$$

这样，不仅用统计力学方法推导出了 Langmuir 吸附等温式，而且也给出常数 b 的物理意义。b 不仅是温度的函数，而且与气相分子和吸附相分子的微观结构有关。在一定温度下，对给定的气-固吸附体系来说，b 是一常数。

常数 b 的定义式(13－68)中的 q_{a} 和 f_{g} 应取公共能量零点。以 $q_{0(a)}$、$f_{0(g)}$ 分别表示取公共能量零点的一个吸附相分子和一个气相分子(除体积因子 V 以外)的配分函数，则式(13－68)可表示为

$$b\equiv\frac{q_{0(a)}}{f_{0(g)}kT} \tag{13-70}$$

若选取气体分子的基态作为公共能量零点，则以各自的基态为能量零点的配分函数 q_{a}、f_{g} 与取公共能量零点的配分函数 $q_{0(a)}$、$f_{0(g)}$ 之间的关系为

$$f_{0(g)}=f_{(g)} \tag{13-71}$$

$$q_{0(a)}=e^{-\frac{\varepsilon_{a}}{kT}}q_{a}=e^{-\frac{\varepsilon_{a}}{kT}}q_{a,in} \tag{13-72}$$

式中 ε_{a} 是吸附相分子的基态以气相分子的基态作为能量零点时的能量，即从一个基态的气体分子变为基态的吸附相分子时的能量变化，或称分子吸附热。$L\varepsilon_{a}$ 是摩尔吸附热。由于吸附相分子是定域的，没有平动运动，所以 $q_{a}=q_{a,in}$(内配分函数)。这样，式(13－72)可表示为

$$b=\frac{q_{a,in}}{kTf_{(g)}}e^{-\frac{L\varepsilon_{a}}{RT}} \tag{13-73}$$

实验上可测定出 b 和 $L\varepsilon_{a}$ 值，一般 f_{g} 值比较容易计算，利用式(13－73)可计算出 $q_{a,in}$ 值，这对了解吸附相分子的结构有一定的帮助。

13.10.1.2　非定域吸附

单分子层非定域吸附等温式的推导方法与定域吸附相同。不同点在于非定域吸附时，被吸附气体分子可以在整个固体表面上游动。所以，吸附相可视作二维气体。

1) 气相正则配分函数 Z_g

$$Z_g=\frac{q_g^{N-M}}{(N-M)!}$$

2) 吸附相正则配分函数 Z_a

吸附相是近独立非定域粒子体系，被吸附气体分子可以在整个固体表面上游动，被吸附分子之间是不可区别的，是等同的，不存在从 B 个吸附位置中选取 M 个为分子占据的方式数问题。由于 M 个吸附分子是等同的，必须进行等同性修正，所以 Z_a为

$$Z_a=\frac{q_a^M}{M!}$$

3) 复合体系正则配分函数

同样地，吸附相和气相可视作彼此独立的子体系，复合体系正则配分函数为

$$Z_M=\frac{q_a^M}{M!}\cdot\frac{q_g^{N-M}}{(N-M)!} \tag{13-74}$$

4) 吸附平衡条件

吸附平衡时的 M 值满足极值条件

$$\left(\frac{\partial \ln Z_M}{\partial M}\right)_{T,V,N}=0$$

将式(13-74)取对数，并用 Stirling 公式得

$$\ln Z_M=M\ln q_a+(N-M)\ln q_g-(N-M)\ln(N-M)-M\ln M$$

$$+M\left(\frac{\partial \ln Z_M}{\partial M}\right)_{T,V,N}=\ln q_a-\ln q_g-\ln M+\ln(N-M)$$

$$=0$$

整理后可得

$$\frac{q_a}{M}=\frac{q_g}{N-M} \tag{13-75}$$

式中 q_g是一个气相分子的配分函数；q_a是一个吸附相分子的配分函数，吸附相是二维气体，一个吸附分子可当作一个二维气体分子在整个固体表面上运动，所以 q_a中包括一个二维平动配分函数。

在本书第 5 章中已得到一维平动子的平动配分函数为$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot a$，那么二维平动子的平动配分函数应为$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\cdot S$，这里 S 是整个固体表面积，则 q_a可表示为

$$q_a = f_a S \tag{13-76}$$

式中 $f_a = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) q_{a,in}$，是除面积因子以外的一个吸附分子的配分函数。与定域吸附相同，q_g可表示为

$$q_g = f_g V \tag{13-77}$$

将式(13-76)和式(13-77)代入式(13-75)得

$$\frac{f_a S}{M} = \frac{f_g V}{N - M} = \frac{f_g kT}{p}$$

$$\frac{M}{S} = \frac{f_a}{f_g kT} p \tag{13-78}$$

在非定域吸附情况中，无所谓活性中心的数目(即吸附位置的数目)，因为整个固体表面上都可以吸附气体分子。但是，为了得到类似定域吸附的吸附等温式，我们还是经常采用吸附位置这一概念，并定义

$$S \equiv \alpha B$$

B 是固体表面上的吸附位置(活性中心)数目，α 是比例常数。同样定义覆盖度 θ 为

$$\theta \equiv \frac{M}{B} = \frac{\alpha M}{S}$$

将式(13-78)代入得

$$\theta = \frac{\alpha f_a}{f_g kT} p \tag{13-79}$$

式(13-79)就是单分子层非定域吸附等温式。式中比例常数 α 相当于一个活性中心所占据的固体表面积，即 S/B；f_a和 f_g分别与吸附相分子和气相分子的结构有关。在一定温度下，对于给定的气-固吸附体系来说，α、f_a和 f_g均为常数。因此覆盖度 θ 正比于气体压力 p，这与定域吸附是不同的。从而可看出，Langmuir 吸附等温式只适用于单分子层定域吸附。

13.11 多相催化反应

多相催化反应是指反应物与催化剂不在同一相中，在两相界面上进行的反应。

许多工业化学反应是在固体催化剂存在下进行的。例如，用铁催化剂使 N_2 和 H_2 反应合成 NH_3；用 SiO_2-Al_2O_3 催化裂化石油制汽油；用 Pt 或 V_2O_5 催化氧化 SO_2 制硫酸，用硅藻土负载 H_3PO_4 催化烯烃的聚合反应等等。本节主要对气-固相表面催化反应作以简单介绍。

由于反应是在两相界面上进行的，所以气-固相催化反应的反应速率与界面性

质紧密相关。固相催化剂的表面并不是均匀的,其中只有某些部位具有催化活性,称做活性中心,这种活性中心仅占催化剂表面积的一小部分。当一种或几种反应物在固相催化剂表面上发生吸附后,在活性中心生成活性中间物,使反应的活化能降低,改变了反应途径,使反应更容易正向进行,发生脱附后获得产物。例如,$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$反应,若为无催化剂的均相反应,其活化能为 $184.1 kJ \cdot mol^{-1}$;若以 Au 为催化剂催化反应,其活化能为 $104.6 kJ \cdot mol^{-1}$;若以 Pt 催化此反应,反应的活化能为 $58.6 kJ \cdot mol^{-1}$。

催化剂表面积的大小直接影响反应速率。为了增加催化剂的表面积,提高催化活性,人们常常把催化剂分布在一些多孔性载体上,例如:硅胶、氧化铝、硅藻土、分子筛等。载体一方面可以增加催化剂的表面积,提高催化剂的机械强度,改善其导热点,防止催化剂因局部烧结而失活。另一方面,载体还有可能与催化剂的活性组分相互作用,改善催化剂的性能。

固体催化剂往往包括多种组分,其中包括起主要催化作用的主催化剂和起辅助催化作用的助催化剂。例如,合成氨铁催化剂中添加少量的 Al_2O_3 和 K_2O,可以提高 NH_3 的产率。研究认为 Al_2O_3 的加入使 Fe 的表面结构发生一定的改善,使由 Fe_3O_4 还原的 Fe 形成多孔微晶,大大地增加了比表面,提高了催化活性。少量某些物质也会成为"毒物",使催化剂完全失活。例如:H_2S、CS_2、CO、PH_3 等化合物以及 Hg、Pb、As 等单质。这些"毒物"可能是反应体系中引进的杂质,也可能是反应的副产物。催化反应中应设法将其清除掉以保证反应的顺利进行。

吸附是气-固相催化反应的必要步骤,吸附的强弱对于反应产物的获得十分重要。如果催化剂对反应物的吸附太强,使反应物不易发生化学反应,甚至会由于占据了活性中心而导致催化剂失活,这种被强吸附的物质即成为毒物。如果反应物吸附太弱,被吸附的粒子数太少,也不利于反应产物的生成。因此,只有那些在催化剂表面上吸附强度适中的物质,才有利于多相催化反应正向进行。

13.11.1 气-固反应的基本步骤

非均相催化反应一般包括下列五个步骤:

(1) 反应物分子从体相扩散到固体表面上;

(2) 反应物分子在固体表面发生化学吸附;

(3) 被吸附的分子在相界面上发生化学反应;

(4) 产物分子从固体表面脱附;

(5) 产物分子扩散到体相中。

如果以上五步的反应速率相差不大,可以应用稳态近似处理方法,结合质量作用定律,可导出反应速率方程,但比较复杂。若各步骤速率相差较大,按照动力学原理,总反应的反应速率由其中速率最小的一步控制。如果第(1)步和第(5)步速

率最慢，称反应受扩散控制，或称总反应在扩散区内进行。若第(2)步和第(4)步速率最慢，称总反应为吸附或脱附控制。如果第(3)步速率最慢，称总反应是表面反应控制，或称反应在动力学区进行。由扩散控制和吸附、脱附控制的反应可以通过加大气体流速，采取较小催化剂颗粒等方法进行消除。这里仅重点讲解表面反应为速率控制步骤的气-固相表面催化反应的动力学规律。

13.11.2 表面反应质量作用定律

非均相催化反应速率 J 的定义为

$$J \equiv \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{dt}$$

式中 ν_B 是任意反应物质B在总反应式中的化学计量数。因为化学反应是在固体催化剂表面上发生的，所以 J 正比于表面积 $\mathscr{A}$。令 r_s 为单位表面积的反应速率，则

$$r_s = \frac{J}{\mathscr{A}} = \frac{1}{\mathscr{A}} \cdot \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{dt} \tag{13-80}$$

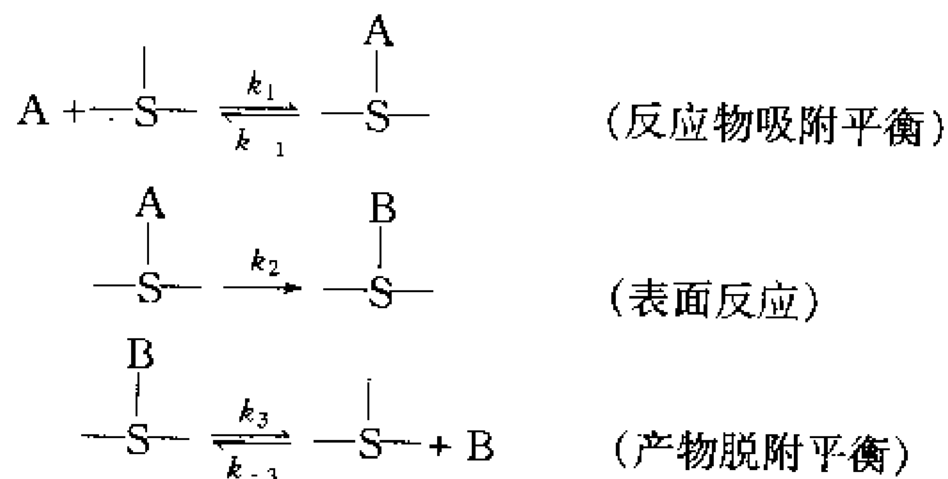
如果 $\mathscr{A}$ 为未知，则用单位质量催化剂的反应速率表示

$$r_m = \frac{J}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{dt} \tag{13-81}$$

表面基元反应的反应速率正比于反应物的吸附量(覆盖度 θ)，其指数等于相应的化学计量数，这就是表面质量作用定律。

13.11.3 一种气体在催化剂表面的反应

若反应 A ⟶ B 的机理为



设表面反应是速控步，则总反应速率由表面反应决定，所以

$$r_s = -\frac{dp_A}{dt} = k_2 \theta_A$$

近似认为吸附遵守 Langmuir 吸附等温式

$$\theta_A=\frac{b_A p_A}{1+b_A p_A+b_B p_B}$$

则有

$$r_s=-\frac{dp_A}{dt}=\frac{k_2 b_A p_A}{1+b_A p_A+b_B p_B} \tag{13-82}$$

若产物 B 不吸附或弱吸附时

$$r_s=-\frac{dp_A}{dt}=\frac{k_2 b_A p_A}{1+b_A p_A} \tag{13-83}$$

根据不同情况,上式可以再化简为下列各种形式:

(1) 低压时或反应物在催化剂上是弱吸附(b_A 很小)时,即 $b_A p_A \ll 1$,则式(13-83)变为

$$r_s=-\frac{dp_A}{dt}=k_2 b_A p_A=kp_A \tag{13-84}$$

此为一级反应。并有

$$k=k_2 b_A$$

将 Arrhenius 指数定律及式(13-73)代入,得

$$Ae^{-\frac{E_a}{RT}}=A'e^{-\frac{E_2}{RT}}\cdot\frac{q_{a,in}}{kTf_g}\cdot e^{-\frac{L\varepsilon_a}{RT}}$$

得到表观活化能 E_a 的表达式

$$E_a=E_2+L\varepsilon_a=E_2+\Delta_{ads}H_m \tag{13-85}$$

式中 $\Delta_{ads}H_m$ 为摩尔吸附热。

(2) 若压力很大或者反应物被强吸附(b_A 很大)时,即 $b_A p_A \gg 1$,则式(13-83)变为

$$r_s=-\frac{dp_A}{dt}=k_2 \tag{13-86}$$

此为零级反应,相当于表面被全部覆盖。

(3) 若压力和吸附都适中,则

$$r_s=-\frac{dp_A}{dt}=\frac{k_2 b_A p_A}{1+b_A p_A} \tag{13-87}$$

反应级数为介于 0→1 间的分数。

700℃时 NH_3 的钨催化分解服从式(13-83),在 1.3Pa 压力下反应是一级,在 133Pa 压力下反应是零级。NH_3 在 Pt 上的催化分解的实验速率方程是 $r_s=kp_{NH_3}/p_{H_2}$。如果 $b_{H_2}p_{H_2}$大于式(13-82)的分母中的其余各项,即可得到此反

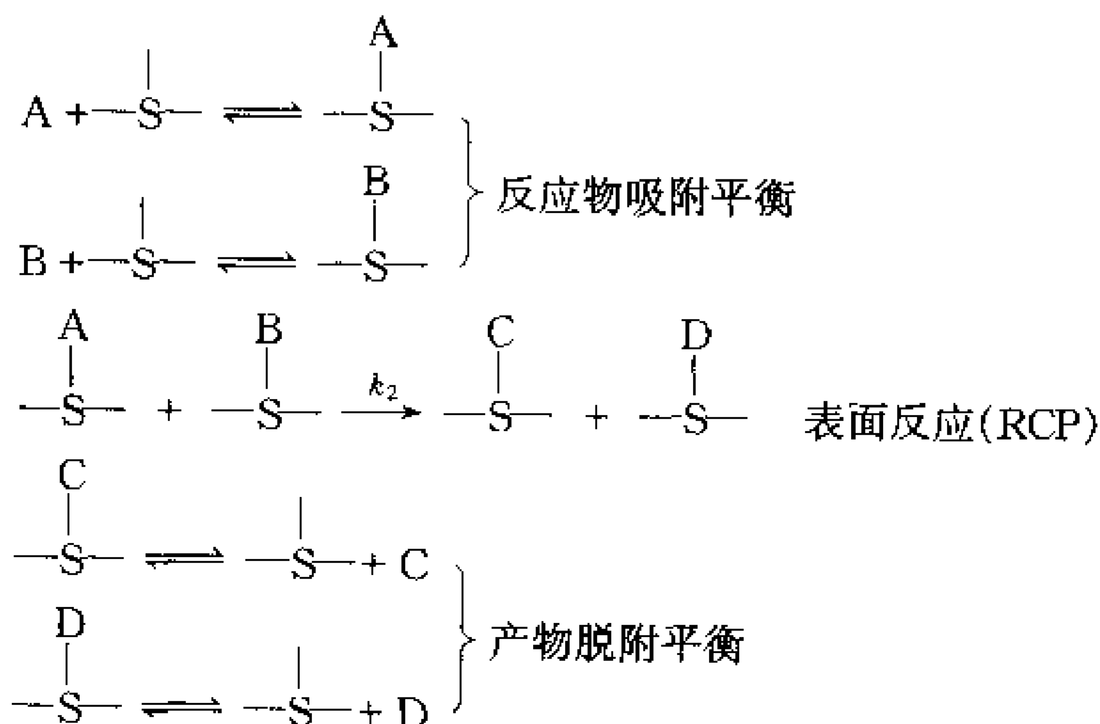
应速率方程。这说明产物 H_2 在 Pt 上的吸附比其余物质强，对 NH_3 的分解起抑制作用。

13.11.4 两种气体在催化剂表面反应

对于反应 A + B ⟶ C + D，这时可有下列两个不同的反应机理。

13.11.4.1 Langmuir-Hinshelwood 机理

该机理认为反应是固体表面上被吸附的 A 与 B 分子间进行，具体机理如下



反应速率方程为

$$r_s = k_2\theta_A\theta_B = k_2 \cdot \frac{b_Ap_A \cdot b_Bp_B}{(1 + b_Ap_A + b_Bp_B + b_Cp_C + b_Dp_D)^2} \tag{13-88}$$

若产物不吸附或弱吸附，则

$$r_s = k_2 \cdot \frac{b_Ap_Ab_Bp_B}{(1 + b_Ap_A + b_Bp_B)^2} \tag{13-89}$$

式(13-89)可分三种情况讨论。

(1) A 和 B 都是弱吸附

$$1 + b_Ap_A + b_Bp_B \approx 1$$

则 $r_s = kp_Ap_B$，这是二级反应。

(2) A 是弱吸附，B 是中等吸附，则

$$1 + b_Ap_A + b_Bp_B \approx 1 + b_Bp_B$$

$$r_s = \frac{k_2b_Ab_Bp_Ap_B}{(1 + b_Bp_B)^2}$$

若 p_B 维持不变,改变 p_A,反应对 A 而言是一级反应。若 p_A 维持不变,改变 p_B,反应速率先随 p_B 增高而增加,在 $p_B=\frac{1}{b_B}$ 时达最大值,然后随 p_B 继续增高而减慢,此时,增高 p_B 反而阻滞反应。

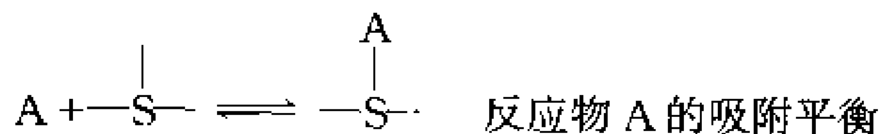
(3) 气体 A 是弱吸附,气体 B 是强吸附,则

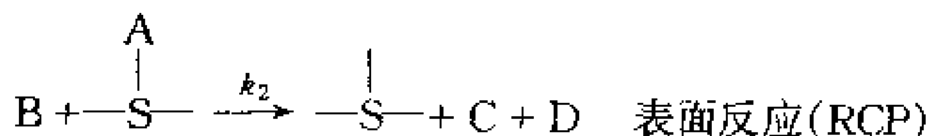
$$r_s=k_2\cdot\frac{b_A p_A}{b_B p_B}=k'\cdot\frac{p_A}{p_B}$$

此时气体 B 阻滞了反应速率,与产物的阻滞作用相类似。

13.11.4.2 Langmuir-Rideal 机理

假定表面反应是吸附在固体表面的分子与气态分子之间的反应。


反应物 A 的吸附平衡


表面反应(RCP)

反应物 B 也可吸附,但吸附的 B 不与 A 反应,产物 C 和 D 亦可吸附或不吸附。反应速率为

$$r_s=k_2 p_B\theta_A=k_2 p_B\cdot\frac{b_A p_A}{1+\sum_i b_i p_i}$$

习　题

13-1 试计算在 20℃时,可逆地将水的表面积由 2.0cm² 扩大到 5.0cm² 至少所需做的功。水的表面张力在 20℃时是 73×10^{-3}N·m^{-1}。 〔答案:2.19×10^{-5}J〕

13-2 20℃时,乙醚-水,汞-乙醚及汞-水的界面张力分别为 0.0107、0.379 及 0.375 N·m^{-1},若在乙醚与汞的界面上滴一滴水,试求其接触角。 〔答案:$\theta=68.05°$〕

13-3 试计算在 20℃时,汞与空气接触面在内直径为 0.350mm 玻璃管内的毛细下降高度。汞-空气界面在玻璃上的接触角为 140°。20℃时汞的 $\rho=13.59$g·cm^{-3},$\sigma=4.9\times10^{-3}$ N·m^{-1}。 〔答案:-3.22cm〕

13-4 内半径分别为 0.600 和 0.400mm 的两支毛细管同时被插入与空气(密度为 0.001 g·cm^{-3})接触的某液体(密度为 0.901g·cm^{-3})中。两支毛细管中的毛细升高之差为 1.00cm。假定接触角为零,试求液体的表面张力。 〔答案:0.53×10^{-3}N·m^{-1}〕

13-5 如果水中有直径为 10^{-3}mm 的空气泡,则这样的水的正常沸点为多少?已知 100℃时,水的 $\sigma=0.59\times10^{-3}$N·m^{-1},摩尔气化热为 40.656kJ·mol^{-1}。 〔答案:410.63K〕

13-6 请证明下列关系

$$(1)\quad \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,p} = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{A}} - p\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{A}}$$

$$(2)\quad \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,p} = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{A}}$$

$$(3)\quad \left(\frac{\partial A}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,p} = \sigma - p\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{A}}$$

13-7 已知水的表面张力 $\sigma = 75.64\times10^{-5} - 0.14\times10^{-5}t/\mathrm{s}(\mathrm{N\cdot m^{-1}})$

(1) 在10℃,101 325Pa下,可逆地使水的表面积增加1cm²时(体积不变)所必须做的功为多少? 〔答案:7.424×10^{-6}J〕

(2) 计算过程中体系的 $\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta A,\Delta G$ 及所吸收的热。

〔答案:$\Delta U=\Delta H=11.388\times10^{-6}\mathrm{J},\Delta S=1.4\times10^{-8}\mathrm{J\cdot K^{-1}},\Delta A=\Delta G=7.424\times10^{-6}\mathrm{J}$〕

(3) 经过程(1)后,除去外力,体系自动收缩到原来表面积。在此过程中不做收缩功,计算 $Q,\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta A$ 和 ΔG。

〔答案:$Q=\Delta U=\Delta H=-11.388\times10^{-6}\mathrm{J},\Delta S=-1.4\times10^{-8}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$,
$\Delta A=\Delta G=-7.424\times10^{-6}\mathrm{J}$〕

13-8 20℃时,水的饱和蒸气压为2 337.57Pa,密度为998.3kg·m⁻³,表面张力为 $72.75\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$。试求半径为 1×10^{-9}m 的水滴在20℃时的饱和蒸气压为若干?

〔答案:6 844.5Pa〕

13-9 已知 $CaCO_3$ 在500℃时分解压力为101.325Pa,表面张力为 $1.210\mathrm{N\cdot m^{-1}}$,密度为 $3.9\times10^{3}\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。若将 $CaCO_3$ 研磨成半径为 30×10^{-9}m 的粉末,求其在500℃时的分解压力为若干? 〔答案:139.83Pa〕

13-10 25℃时水的表面张力为 $72.0\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$,在101 325Pa下,水中氧的溶解度为 $5\times10^{-6}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$(对于平面液体),今若水中有空气泡存在,其气泡的半径为1.0μm。试问在与小气泡紧邻的水中氧的溶解度为多少?(设氧在水中的溶解遵守亨利定律)

〔答案:$12.1\times10^{-6}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$〕

13-11 试导出固体溶解度与固体颗粒大小的下列关系式(假设形成理想混合物):

$$\ln\frac{x_r}{x} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r}$$

式中 x_r 和 x 分别是半径为 r 的小颗粒固体和大块固体的溶解度(摩尔分数),M 是固体的摩尔质量,ρ 是固体的密度,σ 是固-液界面张力。

13-12 已知25℃时大块固体 $CaSO_4$ 在水中的溶解度为 $15.33\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$,$r=3\times10^{-5}$cm 的小颗粒固体 $CaSO_4$ 的溶解度为 $18.2\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$,$CaSO_4$ 密度为 $2.96\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$。试求 $CaSO_4$ 与溶液的界面张力。 〔答案:$1.39\times10^{-2}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$〕

13-13 固体HgO在25℃时密度为 $5\times10^{3}\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,表面张力 $\sigma=2.2\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$。若将HgO研磨成半径为1nm的粉末,求此粉末HgO在25℃时的分解压力。已知 $M_{HgO}=216.6\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$,25℃时 $\phi^{\ominus}_{OH^-|HgO|Hg}=0.098\mathrm{V}$,$\phi^{\ominus}_{OH^-|O_2}=0.401\mathrm{V}$。 〔答案:$3.53\times10^{-16}$Pa〕

13-14 18℃时,各种饱和脂肪酸水溶液的表面张力 σ 与浓度 c 的关系式可表示为

$$\sigma/\sigma_0 = 1 - b\lg\left(\frac{c}{a}+1\right)$$

σ_0 是水的表面张力为 $72.85\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，常数 a 因不同酸而异，$b=0.411$，试求：

(1) 服从上述方程的脂肪酸的吸附等温式；

(2) 在表面的一个紧密层中($c\gg a$)，每个酸分子所占据的面积为若干?

〔答案：(2) 30.9Å^2〕

13-15　对于稀溶液来说，溶液表面张力近似地与溶质浓度 c 呈线性关系，$\sigma=\sigma^*-bc$，这里 b 是常数。试证明在稀溶液情况中

$$\Gamma_{2(1)}=(\sigma^*-\sigma)/RT$$

13-16　乙醇水溶液的 $\sigma(\mathrm{N\cdot m^{-1}})$ 在 25℃ 时符合下式

$$10^3\sigma/\mathrm{N\cdot m^{-1}}=72-0.5c+0.2c^2$$

式中 c 是乙醇浓度($\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$)。试计算 $0.5\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 乙醇水溶液的表面过剩浓度 $\Gamma_{2(1)}$。

〔答案：$6.05\times10^{-8}\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$〕

13-17　200℃ 时测定氧气在某催化剂上的吸附作用。当平衡压力为 101 325Pa 和 1 013 250Pa时，每克催化剂吸附氧气量分别为 $2.5\mathrm{cm^3}$ 和 $4.2\mathrm{cm^3}$(均已换算成标准状况)。设此吸附作用服从 Langmuir 吸附等温式。试计算当氧气的吸附量为饱和值(V_m)的一半时，平衡压力应为多少?　〔答案：82 782.53Pa〕

13-18　已知在 0℃ 时，用活性炭吸附 $CHCl_3$，其饱和吸附量为 $93.8\mathrm{L\cdot kg^{-1}}$。若 $CHCl_3$ 的分压为 $0.132\times101\,325\mathrm{Pa}$，其平衡吸附量为 $82.5\mathrm{L\cdot kg^{-1}}$。求：

(1) Langmuir 公式中的 b 值；

(2) $CHCl_3$ 分压为 $0.065\,8\times101\,325\mathrm{Pa}$ 时，平衡吸附量是多少?

〔答案：$b=55.31\times(101\,325\mathrm{Pa})^{-1}$；$\Gamma=73.58\mathrm{L\cdot kg^{-1}}$〕

13-19　在 77.2K 时，用微球型硅酸铝催化剂吸附 N_2 气。在不同的平衡压力下，测得每公斤催化剂吸附的 N_2 气在标准状况下的体积如下表：

p/133.32Pa	65.25	102.3	165.85	224.45	291.85
$V/\mathrm{L\cdot kg^{-1}}$	115.58	126.3	150.69	166.38	184.42

已知 77.2K 时，N_2 的饱和蒸气压为 99.10kPa，N_2 分子截面积 $A_m=16.2\times10^{-20}\mathrm{m^2}$。试用 BET 公式求该催化剂的比表面。　〔答案：$5.2\times10^5\mathrm{m^2\cdot kg^{-1}}$〕

13-20　在 Pt 催化剂上，NO 分解生成氧和氮的动力学方程为

$$-\mathrm{d}p_{NO}/\mathrm{d}t=kp_{NO}/p_{O_2}$$

假定 NO 在 Pt 表面上的反应机理是单分子分解，且各气体的吸附均服从 Langmuir 方程。

(1) 试导出上述动力学方程，并指出在推导中作出的补充假设；

(2) 若在 Pt 上 NO 的吸附热为 Q_A，O_2 的吸附热为 Q_B，表观活化能为 E_a，求此表面反应的真正活化能 E 与 Q_A，Q_B，E_a 的关系式。

13-21　恒容下氨在钨催化剂上分解反应的初始压力为 26 664Pa，在 856℃ 时反应经 500s 后压力改变 7 865.88Pa，1 000s 后压力改变 14 931.84Pa。问此反应是几级反应? 为什么?

13－22 实验测得1 100℃时氨在钨催化剂上分解反应 $2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$ 的半衰期与氨的初始压力间的关系如下

$p_0 \times 10^{-3}$/Pa	35.2	17.3	7.3
$t_{1/2}$/s	456	222	102

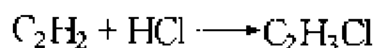
(1) 试确定该多相催化反应的级数；

(2) 推测其反应机理；

(3) 若在体积一定的容器中，氨的初始压力为20kPa，问6min后总压是多少？

〔答案：(1)0级；(3)33.86kPa〕

13－23 生产聚氯乙烯塑料的原料氯乙烯由乙炔与氯化氢气体在 $HgCl_2(s)$ 催化下得到。

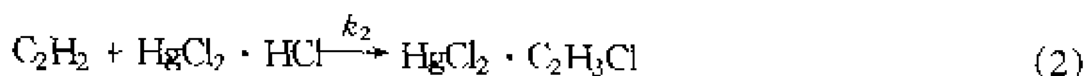


$$C_2H_2 + HCl \longrightarrow C_2H_3Cl$$

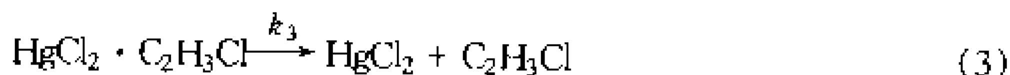
已知反应机理为



$$HCl + HgCl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HgCl_2 \cdot HCl \qquad (1)$$



$$C_2H_2 + HgCl_2 \cdot HCl \xrightarrow{k_2} HgCl_2 \cdot C_2H_3Cl \qquad (2)$$



$$HgCl_2 \cdot C_2H_3Cl \xrightarrow{k_3} HgCl_2 + C_2H_3Cl \qquad (3)$$

其中(1)和(3)进行得很快，即HCl在催化剂上的吸附和解吸保持平衡，产物 C_2H_3Cl 在催化剂上的解吸也很迅速。于是气相中的乙炔与吸附态HCl间的反应即(2)是速控步。若HCl在 $HgCl_2(s)$ 上的吸附服从Langmuir吸附等温式。

(1) 建立总包反应动力学方程式；

(2) 指出在什么条件下，该多相催化反应表现为一级反应

〔答案：(1) $-\dfrac{dc_{C_2H_2}}{dt} = \dfrac{k_2(k_1/k_{-1})p_{HCl}p_{C_2H_2}}{1+(k_1/k_{-1})p_{HCl}}$；(2)HCl吸附很强或它的压力很高〕

13－24 25℃时，将少量的某表面活性物质溶解在水中，当溶液的表面吸附达到平衡后，实验测得该溶液的浓度为 $0.20mol \cdot m^{-3}$。用一很薄的刀片快速刮去已知面积的该溶液的表面薄层，测得在表面层中活性剂吸附量为 $3 \times 10^{-6} mol \cdot m^{-2}$。已知25℃时纯水的表面张力为 $72 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$。假设在很稀的浓度范围内，溶液的表面张力与溶液浓度呈线性关系。试计算上述溶液的表面张力。

〔答案：$64.56 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$〕

参考文献

白春礼.1989.扫描隧道显微镜在表面化学中的应用.大学化学，4(3)：1

包信和，邓景发.1987.表面化学.大学化学，2：5

戴闽光.1981.固体表面上吸附分子的截面积，化学通报，7：46

段世铎，谭逸玲.1989.界面化学.北京：高等教育出版社

顾锡人，朱步瑶，李外郎，马季铭，戴乐蓉，程虎民.1994.表面化学.北京：科学出版社

顾锡人，朱步瑶.1999.表面物理化学.北京：科学出版社

顾锡人.1984.BET多分子层吸附理论在混合气体吸附中的推广.化学通报，9：1

顾锡人.1984.表面过剩和吉布斯公式.化学教育,4:20
顾锡人.1982.波拉尼吸附势理论及其在溶液吸附中的作用.化学通报,1:1
郭荣,临界胶束浓度 C 和 C 与饱和吸附 $\Gamma'_{2\infty}$的关系.1988.大学化学,4:54
郭元恒.1981.研究表面吸附的两种脱附方法.化学通报,8:24
黄继昌.1981.分子物理学中一个值得讨论的基本理论问题——液体表面张力为什么因温度升高而减少?广西师范大学学报,1:70
黄汝显.1981.计算表面化学吸附能的变分方法.华侨大学学报,1:44
李爱昌.1996.开尔文公式的应用及液体过热现象解释一些问题.大学化学,11(3):59
林巧云,葛虹.1996.表面活性剂基础及应用.北京:中国石化出版社
刘云圻.1988.LB膜.化学通报,8:13
刘忠范.1998.针尖化学——化学家的新挑战.北京大学学报(自然科学版百年校庆纪念专刊),34(2-3):309
吕瑞东,刘国杰.1991.关于开尔文公式的推导.物理化学教学文集(二),北京:高等教育出版社
罗伯特.L.帕克.1981.表面分析的新进展.科技译丛,2:7
梅平.1989.三常数 BET 方程与 Langmuir 方程和二常数 BET 方程的关系.教材通讯,3:35
钱锡兴,陈菊珍,胡振元,刘彦丽,杨承志.1987.用离子选择性电极测定表面活性剂的临界胶束浓度.化学通报,2:35
宋心琦.1987.膜模拟化学.化学通报,7:5
邰子厚,梁映秋.1997.有序分子膜.大学化学,12(3):1
童祜嵩.1984.关于 Gibbs 吸附等温式的推导.化学通报,8:36
童祜嵩.1989.颗粒粒度与比表面测量原理.上海:上海科学技术文献出版社
王爱勤.1988.液膜分离的机理及其应用.化学通报,9:20
王正刚.1983.表面张力及其测定公式 $\sigma=\frac{r}{2}p_0$ 的数学推证.化学教育,2:25
吴金添,苏文煅.1995.微小液滴化学势及其在界面化学中的应用.大学化学,10(1):55
吴树森,章燕豪.1989.界面化学——原理与应用.上海:华东化工学院出版社
杨秀槺,张智慧,朱志昂.1998.分散度对物质化学活性影响的热力学分析.全国化学教学与改革研讨会文集,p.127
殷继组.1986.正确使用"表面现象"和"表面化学".教材通讯,2:42
郁向荣.1981.固体表面的化学表征.化学通报,4:6
曾桓兴.1986.表面活性剂溶液化学及其在分离科学中的应用概况.化学通报,3:22
曾昭槐,陈志行.1991.吸附量定义的探讨.物理化学教学文集(二).北京:高等教育出版社
张惠良,徐桂英.1986.反相色谱法测定表面活性剂的 HLB 值.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,p,170
赵一雷,甘良兵,黄春辉.1996.C_{60}的超薄有序膜.大学化学,11(4):1
郑桂荣.1986.几个吸附理论的热力学处理.物理化学教学文集,北京:高等教育出版社,p,152
周晴中,何艳梅,林垚.1994.模拟生物膜的聚合单层、双层和脂质体.大学化学,9(1):25
朱步瑶,赵振国.1996.界面化学基础.北京:化学工业出版社
朱步瑶.1987.表面和表面自由能.大学化学,4:23
Fendler J H.Membrane Mimetic Chemistry.John Wiley & Sons,1982.中译本:程虎民,高月英译.1991.膜模拟化学.北京:科学出版社
Koopl Luak K.,顾锡人,卢寿慈.1995.浮选物理化学原理的某些进展.化学通报,10:19

第14章 胶体化学

14.1 引 言

"胶体"这个名词首先是由英国科学家Graham于1861年提出的。他在研究物质的扩散性和渗透性时发现,有些物质如蔗糖、食盐和无机盐类在水中扩散很快,能透过羊皮纸;而另一类物质如明胶、蛋白质和氢氧化铝等在水中扩散很慢,很难或甚至不能透过羊皮纸。前者在溶剂蒸发后成晶体析出,后者则不成晶体而成粘糊的胶状物质。因此,当时Graham根据这此现象,将物质分成两类,前者称晶体(crystal),后者称胶体(colloid)。后来经过大量的试验,发现Graham将物质绝对地分成晶体和胶体两类的做法是不合适的。俄国科学家Веймарн于1905年间先后用了近200多种物质进行试验,结果证明任何典型的晶体物质在适当条件下,例如降低其溶解度或选用适当介质,也能制得具有上述特性的胶体。例如,食盐是典型的晶体物质,溶在水中则成溶液,其中氯化钠分子(离解成钠离子和氯离子)具有扩散快、易透过羊皮纸的特性;但是食盐也可设法被分散在适当有机溶剂中(如酒精或苯等),则所形成的体系中的氯化钠粒子具有扩散慢,不能透过羊皮纸的特性。因此,实质上,胶体只是物质以一定分散程度存在的一种状态,称为胶态(colloidal state),犹如气态、液态和固态,而不是一种特殊类型的物质。

胶体化学真正获得较大的发展始于1903年,随着超显微镜的发明,溶胶的多相性被确定下来。到1907年,德国化学家W.Ostwald创办了第一个胶体化学的刊物——《胶体化学和工业杂志》,自此,胶体化学即成为一门独立的学科。近几十年来,超离心机、光散射以及多种电子显微镜及能谱仪的出现,使胶体化学的研究得到了迅速地发展。德国R.Zsigmondy因其对胶体化学研究的卓越贡献获得1925年诺贝尔化学奖。瑞典T.Svedberg因其发明超速离心机并用于高分散胶体物质研究而获得1926年诺贝尔化学奖。

胶体化学与许多科学领域以及日常生活紧密相关。地球可视为一个胶体,地壳中物质的胶体学说成了现代地质学的一个重要分支。利用胶体的原理来识别矿物的性质及其在不同条件下发生的变化过程。江河湖海中,工业废水是最广泛存在的胶体,为了保护水源,净化水质,提取贵重元素,变废为宝,就要研究胶体的形成和破坏。蔚蓝色天空中的大气层是由水滴和尘埃等物质分散在空气中的胶体构成的,对它的研究在环境保护、耕耘、人工降雨等方面具有重要的意义。

人体各部分的组织都是含水的胶体,所以要了解生理机能、病理原因和药物疗

效等都要根据胶体的研究成果。人类赖以生存的不可缺少的衣(丝、棉、毛皮、合成纤维)、食(淀粉、脂肪、蛋白质)、住(木材、砖瓦、陶瓷、水泥)、行(合金、橡胶等制成的交通工具)无一不与胶体有关。因此,化学、纺织、塑料、橡胶、冶金、电子、食品、建材等工业的许多工艺过程,例如沉淀、印染、洗涤、润湿、润滑、乳化、发泡、浮选,发酵等均离不开胶体的基本原理。胶体化学与石油化工的关系尤为密切,从油、气地质的勘探,到钻井、采油、储运和炼制等各方面,都要用到大量的胶体化学原理和方法。

目前研究胶体的科学——胶体科学(colloidal science)已成为自然科学中一门重要的科学分支,并与其他学科息息相关、互相渗透,共同发展。

14.2 胶体体系的基本特性和分类

一种或几种物质以一定分散程度分散在另一种物质中所形成的体系称为分散体系(dispersion system)。被分散的物质称为分散相(dispersed phase)。分散相所处的介质称为分散介质(dispersing medium)。例如,大气层中的尘埃、水滴称为分散相,空气称为分散介质;又如工业废水中的杂质、泥沙等是分散相,水是分散介质。分散相与分散介质之间存在着相界面,所以胶体是一个多相分散体系。除了胶体以外,溶液、悬浮液和乳状液也都是分散体系,只是溶液是一个均相分散体系(按照热力学中"相"的定义,单个溶质分子或离子不成为一个相。对溶液来说,不需要用分散相和分散介质的名称来描述其中所含的各种组分,有时为了与其他分散体系作比较而借用这种名称)。按照分散相粒子的大小,常将分散相粒子大小在 10^{-9}m(1nm)以下的称为分子分散体系(即溶液),粒子大小约在 10^{-6}m(1μm)以上的称为粗分散体系(即悬浮液),介于 1nm－1μm 之间的称为胶体分散体系(即溶胶或胶体溶液)。这种按分散相粒子大小对分散体系的分类,在胶体与非胶体之间没有明显的分界线,特别是粒子大小的上限,例如乳状液中的液滴大小有时超过 1μm 的,为方便起见,人们也视作胶体来处理。

高分子化合物溶液中的溶质分子大小已属胶体范围,它既具有低分子溶液的均相性,又具有胶体的某些特性,所以有时也把它列入胶体的研究范围内。由于高分子化合物溶液在应用和理论上的重要性,随着科学的不断发展,目前高分子化合物溶液已逐渐发展成为一门独立的学科分支。从热力学观点来说,低分子和高分子溶液都是热力学稳定的均相体系,而胶体溶液和悬浮液都是热力学不稳定的多相体系,因为后者有巨大相界面,很高的表面自由能,以及粒子有自动趋于聚结而下沉的倾向。总之,高度分散的多相性、动力稳定性和热力学不稳定性是胶体体系的三大特性,也是胶体的其他特性的依据(表 14－1)。人们研究胶体的形成,稳定和破坏,都是从这些基本特性出发的。下列诸因素对决定胶体体系的整个性质作

用最大：①粒子大小，②粒子形状和柔性，③表面性质（包括电性质），④粒子-粒子间相互作用和⑤粒子-溶剂间相互作用。

表 14-1　按分散相粒子大小对分散体系的分类

名　称	粒子大小	特　点	举　例
低分子溶液	$<10^{-9}$m	热力学稳定的均相体系，扩散快，能透过半透膜，光散射很弱	氯化钠、蔗糖等水溶液
高分子溶液和缔合胶体	$10^{-9}\sim10^{-6}$m	热力学稳定的均相体系，扩散慢，不能透过半透膜，有一定的光散射	聚苯乙烯溶液，高浓度肥皂水溶液
溶胶、乳状液、泡沫和气溶胶	$10^{-9}\sim10^{-6}$m	热力学不稳定的，但动力稳定的多相体系，扩散慢，不能透过半透膜，光散射强	金溶胶、硫溶胶、牛奶、豆浆、雾、烟、各种泡沫
悬浮体（液）	$>10^{-6}$m	热力学不稳定的，动力不稳定的多相体系，扩散慢，不能透过半透膜，光散射强	泥沙悬浮液，大气层中的尘埃和水滴

胶体体系可以分为下列三大类：

(1) 溶胶——由于其巨大的表面自由能，所以它们是热力学不稳定的多相体系。又因为在相被分离后不易自动恢复成原来的分散体系，所以它们是不可逆体系。

(2) 高分子物质（天然的或合成的）溶液——因为没有界面，体系无界面能存在，所以它们是热力学稳定的均相体系。又因为在溶剂被分离后又能自动地溶解成原来的分散体系，所以它们是可逆体系。

(3) 缔合胶体（也称为胶体电解质）——它们也是热力学稳定的可逆体系。许多表面活性物质在高浓度下可形成缔合胶体。

按照分散相和分散介质的聚集状态来分类，可有表 14-2 所列的八种溶胶(sol)，并以分散介质的聚集状态来分别命名。例如，分散介质为气态者，则称为气溶胶(aerosol)；液态者称为液溶胶（常简称为溶胶）；固态者称为固溶胶(solidsol)。液溶胶中分散相为液态者又特命名为乳状液(emulsion)；气态者命名为泡沫(foam)。气溶胶中分散相为液态者特命名为雾(fog)；固态者命名为烟(smoke)。

表 14-2 按分散相和分散介质的聚集状态对溶胶的分类

分散相	分散介质	名 称	实 例
气	液	泡沫	啤酒泡沫、灭火泡沫
液		乳状液	牛奶
固		溶胶	金溶胶、硫溶胶
气	固	固态泡沫	泡沫玻璃、泡沫塑料
液		固态乳状液	珍珠
固		固溶胶	有色玻璃、有色塑料
液	气	雾	水雾、油雾
固		烟	烟、尘

过去曾按分散相与分散介质之间的亲和性的强弱,将溶胶分为憎液溶胶(lyophobic sol)和亲液溶胶(lyophilic sol)。目前已将亲液溶胶改称为大(高)分子溶液,因为后者更能反映出体系是热力学稳定的均相体系的实际情况。这样,憎液溶胶就简称为溶胶;如果分散介质是水,则称为水溶胶。

14.3 溶胶的制备和净化

14.3.1 溶胶的制备

制备溶胶可采取两种基本方法:即将大块固体分散成胶体大小粒度的所谓分散法和将分子或离子凝聚成胶体粒子的凝聚法。而若制备理想的溶胶必须满足两个条件:(1)分散相在介质中的溶解度须极小。这是形成溶胶的必要条件之一。在此前提下,还要具备反应物浓度很稀,生成的难溶物晶粒很小而又无长大的条件时才可以得到溶胶。例如,$FeCl_3$在水中溶解度较大,生成真溶液,但经水解后生成$Fe(OH)_3$则微溶于水,因此用$FeCl_3$水解可制得溶胶。(2)必须具有稳定剂。由于溶胶是高度分散的多相体系,有巨大的表面能,是热力学不稳定的体系。因此,如欲制得稳定的溶胶,必须加入稳定剂(stabilizing agent),如电解质或表面活性剂。

下面具体介绍制备方法。

14.3.1.1 分散法

分散法制备溶胶一般采取四种手段:即研磨法、电弧法、胶溶法和超声波法。

研磨法使用的工具是胶体磨。用胶体磨将固体物质研磨成胶体大小的粒度。胶体磨有两片靠得很近的磨盘或磨刀,用坚硬的耐磨合金制成。当磨盘或磨刀以高速反向转动时(转速约为 10 000~20 000min^{-1}),粗粒子即可被研磨成 1μm 左右。为防止小颗粒重新聚结,一般要加入电解质或表面活性剂作为稳定剂。

电弧法主要用于制备金属溶胶。将欲制备溶胶的金属作为电极，浸在冷却水中，加电压使两极在介质中接近，以形成电弧。在电弧的高温加热下金属发生气化，但立即被水冷却而凝聚成胶体大小的粒子。

胶溶法即将新生成的并经过洗涤的沉淀，加入少量的共离子电解质（稳定剂），搅拌，使沉淀重新分散成溶胶。这种将沉淀重新分散成溶胶的过程称为胶溶（peptisation）。例如，AgI 沉淀与 KI 稀水溶液或 $AgNO_3$ 稀水溶液一起搅动，使其自动胶溶成 AgI 溶胶。

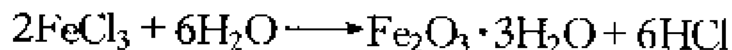
超声波法多用于制备乳状液。其方法是用超声波（频率大于 16 000Hz）所产生的高频电流通过电极，使电极间的石英片发生相同频率的振荡，由此产生的高频波使分散相均匀分散而成为溶胶或乳状液。

14.3.1.2 凝聚法

用凝聚法制备溶胶的第一步是制取过饱和溶液。由物质的晶化来消除溶液的过饱和。如果晶化过程的条件能仔细地控制，则可以得到大量晶种，最后晶种成长为胶体粒子。胶体粒子的形成过程包括两个阶段：成核和晶核成长。这两个阶段的相对速率决定胶体粒子大小的分布。过饱和溶液的制取可以采用下列三种方法之一。

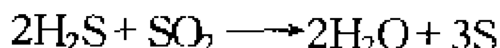
1）化学反应

水解可用来制取铁、铝、铬和其他金属水合氧化物水溶胶。例如，把氯化铁(Ⅲ)水溶液倒入大量沸水中可得到水合氧化铁(Ⅲ)水溶胶，其水解反应如下



$$2FeCl_3 + 6H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 6HCl$$

如果把硫化氢水溶液和二氧化硫混合在一起，则发生氧化反应，形成硫溶胶

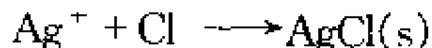


$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 2H_2O + 3S$$

还原反应可用于制取某些金属溶胶，例如，金、银和铂等。例如，用白磷还原氯化金水溶液制取金溶胶。

2）离子平衡

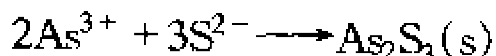
如果把硝酸银水溶液加入氯化物稀水溶液中，则可得到氯化银水溶胶



$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$$

这里必须有少量过剩 Ag^+ 或 Cl^- 离子存在。

混合硫化氢和氧化砷(Ⅲ)水溶液可得到硫化砷(Ⅲ)水溶胶



$$2As^{3+} + 3S^{2-} \longrightarrow As_2S_3(s)$$

应该指出，上述两反应往往被误认为“双分解反应”，事实上没有化学变化发生。

3）更换溶剂

硫微溶于乙醇中，但不溶于水中。把硫在乙醇中的饱和溶液倒入水中，则由于溶解度降低而形成硫水溶胶。所用的溶剂必须与水完全互溶。

凝聚法制备溶胶往往得到粒子大小不一的多分散溶胶,其主要原因是新核形成和晶核成长同时发生,所以最后形成的粒子是从不同时间形成的晶核成长而得到的。但是,在理论研究中往往需要粒子大小均匀一致的单分散溶胶。制备单分散溶胶需要条件,即晶核形成只限于溶胶形成的开始阶段的极短时间内完成。例如,1906 年 Zsigmondy 利用晶种技术制得近乎单分散的金水溶胶。

14.3.2　溶胶的净化

溶胶在制备过程中往往残留其他物质,例如:水合氧化铁(Ⅲ)溶胶中留有盐酸。这些物质必须除去,特别是电解质,因为电解质会降低溶胶的稳定性。

常用的净化溶胶的方法是渗析法(dialysis)。此方法是利用胶粒不能通过半透膜,而小分子、小离子能够透过半透膜的原理,将溶胶中的过量电解质除去。将欲净化的溶胶置于半透膜内,然后将盛有溶胶的膜袋浸在蒸馏水中。由于膜内电解质离子能透过半透膜向膜外扩散,使膜内小分子电解质浓度降低。若不断更换膜外的水,可逐渐降低膜内电解质或杂质的浓度,使溶胶得到净化。半透膜一般采用火棉胶、动物肠衣等。为了提高渗析速度可稍微加热或在外加电场的作用下进行渗析,称之为电渗析,以增加离子的扩散速度或迁移速度。

14.4　溶胶的光学性质

14.4.1　丁铎尔(Tyndall)效应

当一束光通过溶胶时,在与光束前进方向相垂直的侧面观察,可以看到一个浑浊发亮的光柱,如图 14－1 所示。这种现象是首先被 Tyndall 在 1869 年发现的,称之为 Tyndall 效应。Tyndall 现象在日常生活中经常见到,例如:夜晚我们见到的探照灯所射出的光柱就是由于光线在通过空气中的灰尘微粒时所产生的 Tyndall 现象。

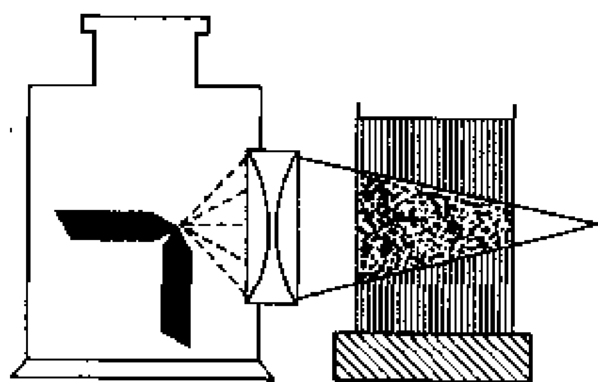


图 14－1　丁铎尔效应

当光线射入分散体系时,只有一部分光能自由通过,另一部分光会被吸收、散射或反射。我们所观察到的溶胶五彩缤纷的颜色是由于溶胶选择地吸收了一定波长范围的光波。对光的吸收取决于胶体本身的化学组成。Tyndall 现象则是由于溶胶对入射光发生了光散射(light scattering),散射出来的光称为乳光。质点大小属于胶体粒子范畴的分散体系会发生明显的散射现象。而质点大小大于入射光的波长时,例如悬浮液中的粒子,主要发生反射,使体系呈现浑浊。因此,发生明显的光散射是胶体体系的一个重要特征。

光波作用到溶胶粒子上时，溶胶粒子在入射光的作用下被迫作与入射光波频率相同的振动，成为二次光源，并向各个方向发射电磁波，这就是散射光波，也就是观察到的散射光，即乳光。

14.4.2 Rayleigh 散射定律

1871 年英国人 Rayleigh 从光的电磁理论出发，发现了溶胶所表现的散射光强与溶胶粒子的大小、形状、单位体积中粒子的数目，入射光的波长、光强度以及分散相与分散介质的折射率等因素有关，得出了胶体体系散射光强度 I 的计算公式

$$I = \frac{9\pi^2 \nu V^2}{2\lambda^4 r^2}\left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2}\right)^2 I_0(1 + \cos^2\theta) \qquad (14-1)$$

式中：I 为散射光强度，I_0 为入射光强度，λ 为入射光波长，θ 为散射角，r 为散射距离，ν 为单位体积中粒子数，V 为单个粒子的体积，n_1、n_2 分别为分散介质和分散相的折射率。式(14－1)称为 Rayleigh 散射定律的表达式。由此定律可得出如下结论：

(1) 散射光强度(即乳光强度)与粒子的体积平方成正比，即与分散度有关。真溶液的分子很小，乳光很微弱。悬浮体粒子大于入射光波长，故无光散射，只有反射。所以 Tyndall 效应是鉴别是否为胶体的最简便的方法。

(2) 乳光强度与入射光波长的四次方成反比，故入射光波长愈短，散射光愈强。例如白光中蓝光与紫光波长最短，故白光照射溶胶时，侧面的散射光呈现淡蓝色，而透过光呈现橙红色。

(3) 分散相与分散介质的折射率相差愈大，粒子的散射光愈强。

(4) 在相同条件下，比较两种不同浓度的溶胶，其乳光强度与粒子浓度成正比。若其中一个浓度已知，另一个浓度就可计算出来。乳光强度又称浊度，浊度计就是根据这一原理设计的。

14.4.3 超显微镜

应用光散射原理设计制造了超显微镜，应用超显微镜可以观察胶体粒子。超显微镜的光路及构造示意图如图 14－2。

超显微镜是在普通显微镜的基础上，采用了特殊的聚光器，使光线不直接进入物镜。在黑暗的背景下由入射光垂直方向上用显微镜观察胶体粒子的运动情况，可以观察到胶体粒子因光散射而呈现的闪烁的亮点。根据超显微镜下视野中粒子的运动，可以计算溶胶体系中单位体积粒子的个数，推断胶体粒子的形状。超显微镜在胶体化学的发展历史上曾起到很大的作用，在研究胶体分散体系的性质方面是十分有用的工具。

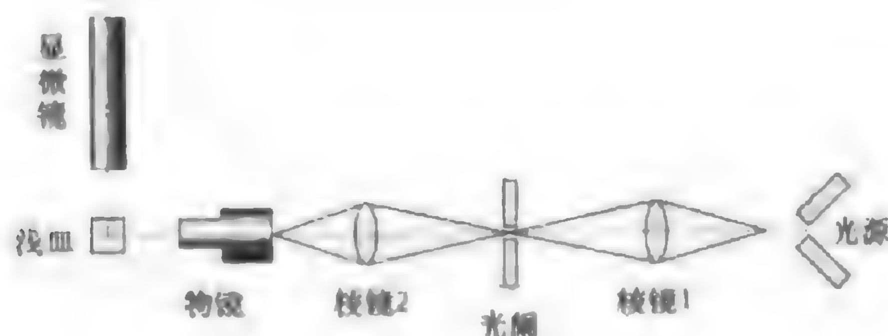


图 14-2 超显微镜及光路图

14.5 溶胶的动力性质

本节讨论胶体粒子在分散介质中的热运动和在重力场或离心力场作用下的运动。粒子的热运动在微观上表现为布朗运动，而在宏观上表现为扩散和渗透，两者有密切的联系且与粒子的性质有关。重力或离心力作为粒子在沉降中的推动力。通过对胶体体系动力学性质的研究，可以说明胶粒不会因重力作用而聚沉下来的原因，也可以求得胶粒大小和形状，并科学地证明分子运动论的正确性。

14.5.1 布朗运动

利用超显微镜可以观察到溶胶中的粒子由于被快速运动的介质分子所碰撞而作不规则的运动，粒子运动的方向在不断地改变着，每一个粒子运动的途径是不规则的折线轨迹，这种不规则的运动称为 Brown 运动。Brown 运动是分子热运动的直接结果，两者没有实质性的差别。也可以说，Brown 运动是远较分子为大的粒子的热运动。Perrin(1908)用实验证实了 Einstein 基于分子运动论的下列公式

$$\langle x\rangle = \left(\frac{RTt}{3\pi\eta rL}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{14-2}$$

式中$\langle x\rangle$是粒子的平均自由程，t 是粒子运动所经历的时间，η 是介质的黏度，r 是球状粒子的半径，L 是 Avogadro 常量。Svedberg(1911)在超显微镜下用单分散金溶胶做实验得出 $L = 6.09\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}$。由上列 Einstein 公式可知，Brown 运动的速度决定于粒子大小、温度和介质黏度，粒子越小，温度越高和介质黏度越小，则运动速度越快。这完全符合分子运动论的基本结论。

布朗运动是胶体体系动力学稳定性的一个原因。由于布朗运动存在，胶粒从周围介质分子不断获得动能，从而抗衡重力作用而不发生聚沉。另一方面，布朗运动同时有可能使胶粒因相互碰撞而聚集，颗粒由小变大而沉淀。如何克服布朗运动不利的一方面，将在胶体电学性质中讨论。

14.5.2 扩散

扩散是粒子从高浓度区向低浓度区迁移的宏观现象，它是布朗运动的直接结果。

1905年Einstein假设分散相的粒子为球形而导出了扩散系数D的表达式

$$D=\frac{RT}{L}\frac{1}{6\pi\eta r} \tag{14-3}$$

并有

$$D=\frac{\langle x\rangle^2}{2t} \tag{14-4}$$

从布朗运动的实验值$\langle x\rangle$求得D，可计算出胶粒半径r。

14.5.3 沉降和沉降平衡

由于重力作用，粒子下降而与流体分离的过程称为沉降。对高度分散的胶体体系，一方面粒子受到重力而下降；另一方面由于布朗运动而引起的扩散作用与沉降方向相反，所以扩散成了阻碍沉降的因素。质点愈小，这种影响愈显著。当沉降速度与扩散速度相等时，粒子的分布达到平衡，形成了一定的浓度梯度，这种状态称为沉降平衡。这是一种稳定状态而不是热力学平衡态。达到沉降平衡以后，溶胶浓度随高度分布的情况如图14-3所示。并遵守高度分布定律

$$n_2=n_1\exp\left[-\frac{4L\pi r^3}{3RT}(\rho-\rho_0)(x_2-x_1)g\right] \tag{14-5}$$

式中ρ是胶粒密度，ρ_0是分散介质的密度，r是粒子半径，g是重力加速度。

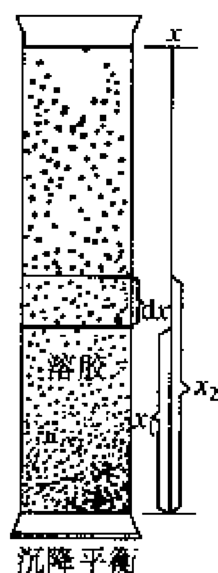


图14-3 沉降平衡

胶体体系达到稳定态时，各一定高度上的粒子浓度不再随时间而变化。达到稳定态时，这种粒子始终保持着分散状态而不向下沉降的稳定性，称为动力学稳定性，它是粒子的扩散作用和重力作用相互抗衡的结果，而粒子的大小是分散体系的动力学稳定性的决定性因素。胶体在热力学上是不稳定的，不是处于热力学平衡态，但在动力学上是稳定的。

14.6 溶胶的电学性质

溶胶具有较高的表面能，是热力学不稳定体系，粒子有自动聚结变大的趋势，但事实上很多溶胶可以在相当长的时间内稳定存在而不聚凝，这与胶体粒子带电有直接关系，胶粒带电是溶胶稳定的重要原因。

14.6.1 电动现象

在外电场作用下,分散相与分散介质发生相对移动的现象,称为溶胶的电动现象。电动现象是溶胶粒子带电的最好证明。

14.6.1.1 电泳

在外电场作用下,胶体粒子在分散介质中的定向移动称为电泳(electrophoresis)。电泳现象的存在,说明胶体粒子是带电的。研究电泳的仪器称为电泳仪,常用的界面移动电泳仪如图 14-4 所示。电泳仪由一 U 形管构成,底部有一活塞,顶部装有电极。将待测溶胶由漏斗经一带活塞的细管自底部装入 U 形管,直到样品的液面高过两臂上的活塞。关上活塞,用滴管吸掉活塞上的样品,然后在管的两臂中各放少许密度较溶胶小的某种电解质溶液,慢慢旋开两臂上的活塞。再加入溶胶,使溶胶液面上升直至上方的电解质溶液浸没电极。使溶胶与电解质溶液之间保持一清晰的界面。给电极接通 100～300V 直流电源,可观察溶胶液面的移动情况。若胶粒带正电,界面向负极移动,反之则向正极移动。胶体粒子的电泳速度与粒子所荷电量、外加电场的电势梯度成正比,与分散介质的黏度、粒子的大小成反比。

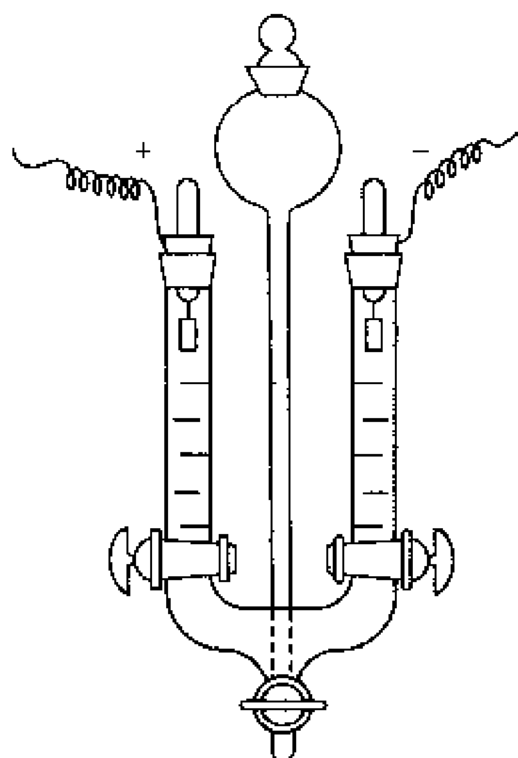


图 14-4　一种界面移动电泳仪

研究溶胶电泳,有助于了解溶胶粒子的结构和带电性质。电泳技术在生产和科研中也有许多应用。例如应用电泳技术进行蛋白质分子、核酸分子、大分子的分离,已成为生物化学中的一项重要实验技术。工业上利用电泳使橡胶电镀在金属模具上,可得到易于硫化、弹性及拉力均良好的产品,通常医用胶皮手套就是这样制成的。

14.6.1.2 电渗

与电泳现象相反,在外电场作用下,分散介质通过多孔膜或极细的毛细管而移动,即固相不动而液相移动,这种现象称为电渗(electroosmosis)。电渗现象在工业上也有应用。例如在电沉积法涂漆操作中使漆膜内所含水分排到膜外以形成致密的漆膜,工业及工程中泥土或泥炭的脱水,都可借助于电渗来实现。

14.6.1.3 流动电势

在外加压的情况下使液体流经多孔膜时,在膜的两边会产生电势差,称为流动

电势，它是电渗作用的反面现象。

14.6.1.4 沉降电势

若使分散相粒子在分散介质中迅速下降，则在液体的表面层与底层之间会产生电势差，称为沉降电势，它是电泳作用的反面现象。

电泳、电渗是由外加电势差而引起固、液相之间的相对移动。流动电势、沉降电势是由固、液相之间的相对移动而产生的电势差。其电学性质均与固相、液相间相对移动有关，统称为电动现象。它对于了解胶体粒子结构及外加电解质对溶胶稳定性影响有很大作用。有关电动现象产生的原因，直到双电层理论建立后才得到解释。

14.6.2 胶体粒子带电的原因

胶体粒子带电的原因主要有三种。

14.6.2.1 吸附

胶体粒子有很大的比表面和表面能，所以很容易吸附杂质。如果溶液中有少量电解质存在，胶体粒子就会选择地吸附某些离子。当吸附了正离子，胶粒就带正电，若吸附了负离子则带负电。胶体粒子对被吸附离子的选择与胶粒的表面结构和被吸附离子的性质以及胶体形成的条件有关。法扬斯(Fajans)经验规则表明，"与胶体粒子有相同化学元素的离子能优先被吸附。"例如，用 $AgNO_3$ 和 KI 溶液制备 AgI 溶胶时，如果 KI 过量，则 AgI 胶粒将优先吸附 I^- 而带负电，而溶液中的 K^+ 称为反离子。如果 $AgNO_3$ 过量则 AgI 粒子优先吸附 Ag^+ 而带正电，溶液中的 NO_3^- 称为反离子。若溶液中只有 KNO_3 时，无论是 K^+，NO_3^- 都不能吸附在胶粒表面使其带电。

14.6.2.2 电离

当分散相固体与液体接触时，固体表面分子发生电离有一种离子进入液相，因而使胶体粒子带电。例如，SiO_2 形成的胶粒，由于表面分子水解生成了 H_2SiO_3，即



$$SiO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 \longrightarrow SiO_3^{2-} + 2H^+$$

这样硅胶粒子吸附了 SiO_3^{2-} 而带负电。

14.6.2.3 晶格置换

晶格置换可使黏土带电。黏土晶格中的 Al^{3+} 有一部分若被 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 置换，可以使黏土晶格带负电。土壤由于晶格置换获得电荷，其电量和电性不受 pH、

电解质浓度等因素的影响。为了维持电中性,带电的黏土表面吸附阳离子作为反离子而形成双电层。

14.6.3　胶体粒子的双电层结构

溶胶是电中性的。当胶体粒子表面由于吸附或电离带有电荷,分散介质必带有电性相反的电荷。与电极-溶液界面相似,在胶体粒子周围形成了双电层。在胶体聚结过程中,双电层的电势和电荷分布起着决定作用。关于双电层结构及电荷分布有以下几种模型,按其发展过程,作以简单介绍。

14.6.3.1　亥姆霍兹(Helmholtz)模型

1879 年 Helmholtz 首先引入了一个简单的平行板双电层模型,认为在固体与溶液接触的界面上形成双电层:带电的粒子表面是一个层面,反离子平行排列在介质中构成另一个层面,两层之间的距离约等于一个离子的厚度。如图14－5(a)所示。溶液中电势分布如图14－5(b)所示。此模型对于早期的电动现象给予了一定的解释。但它未考虑介质中的反离子由于受热运动而扩散的影响,与实际情况相差较大。

14.6.3.2　古依和查普曼模型

1910～1917 年古依(Gouy)和查普曼(Chapman)对亥姆霍兹模型提出修改意见,他们认为,溶液中的反离子一方面受到固体表面离子的吸引,力图把它们拉向表面;另一方面,离子本身的热运动使它们离开表面扩散到溶液中,两种效应的结果,使得在紧靠界面处具有较大的反离子浓度,在距离界面较大处反离子浓度较小,这样形成一个扩散双电层,如图 14－6 所示。扩散层厚度远远大于一个分子的大小。

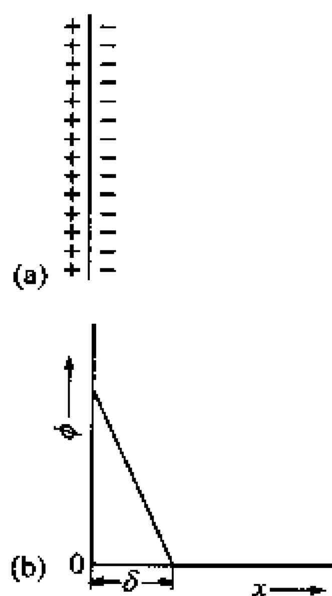


图 14－5　亥姆霍兹模型

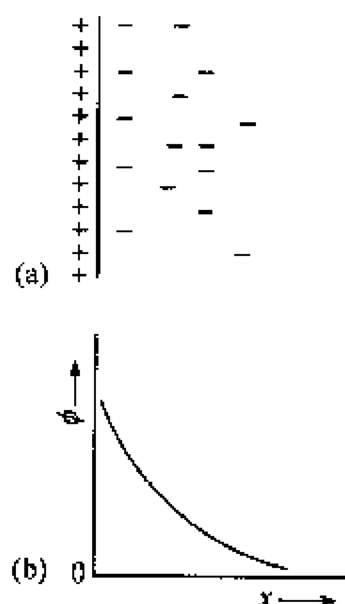


图 14－6　古依双电层模型

14.6.3.3 施特恩(Stern)双电层模型

1924年Stern提出了一个双电层理论模型,他将Helmholtz模型和Gouy-Chapman模型结合起来,提出溶液中的电层由内外两层组成,内层在紧靠固体表面,其厚度约等于水合离子的半径,称为紧密层或Stern层;外层如Gouy模型描述的扩散层。紧密层中反离子中心构成的面称为Stern面,其电势分布与Helmholtz模型相似,呈直线下降。扩散层电势分布与Gouy-Chapman模型相同,呈指数下降,如图14-7所示。

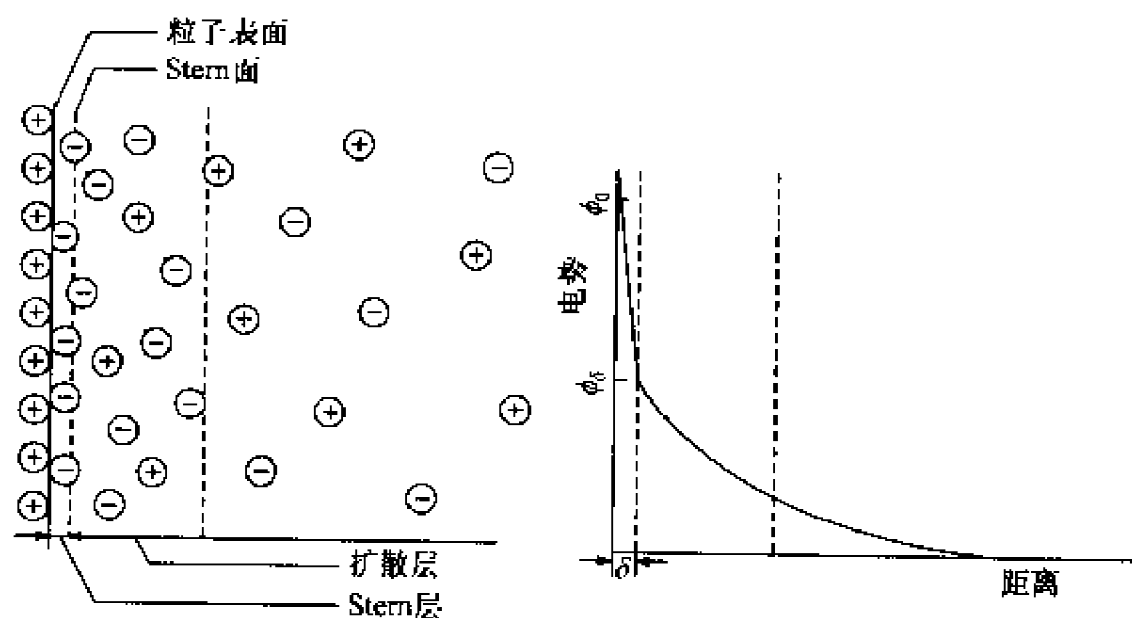


图14-7 Stern双电层模型

14.6.3.4 施特恩-格纳姆双电层模型

1947年Grahame进一步发展了Stern的双电层概念,他将内层再分为两层,即内Helmholtz层和外Helmholtz层。他认为内Helmholtz层是由未溶剂化的离子组成的,并紧紧靠近界面,这一层也就相当于Stern模型中的内层;而外Helmholtz层是由一部分溶剂化的离子组成的,与界面吸附较紧密,可以随分散相一起运动,这一层也就是Stern模型的外层(扩散层)中反离子密度较大的一部分。外层就是扩散层,由溶剂化的离子组成,不随分散相一起运动。分散相与分散介质作相对运动时滑动面(shear surface)上的电势称为ξ电势(或电动电势)。Grahame双电层模型如图14-8所示。经分散相表面到分散介质中的电势分布,按Grahame的观点认为,由分散相表面到内Helmholtz层,电势是呈直线状迅速下降的,由内Helmholtz层到外Helmholtz层,以及向外延伸到扩散层,电势分布是按指数关系下降的。这个理论至今仍是双电层理论中比较完善的一个基础理论,它的适应性较强,应用得也较多。双电层理论还在不断发展和完善,许多理论问题至今仍在争论中。

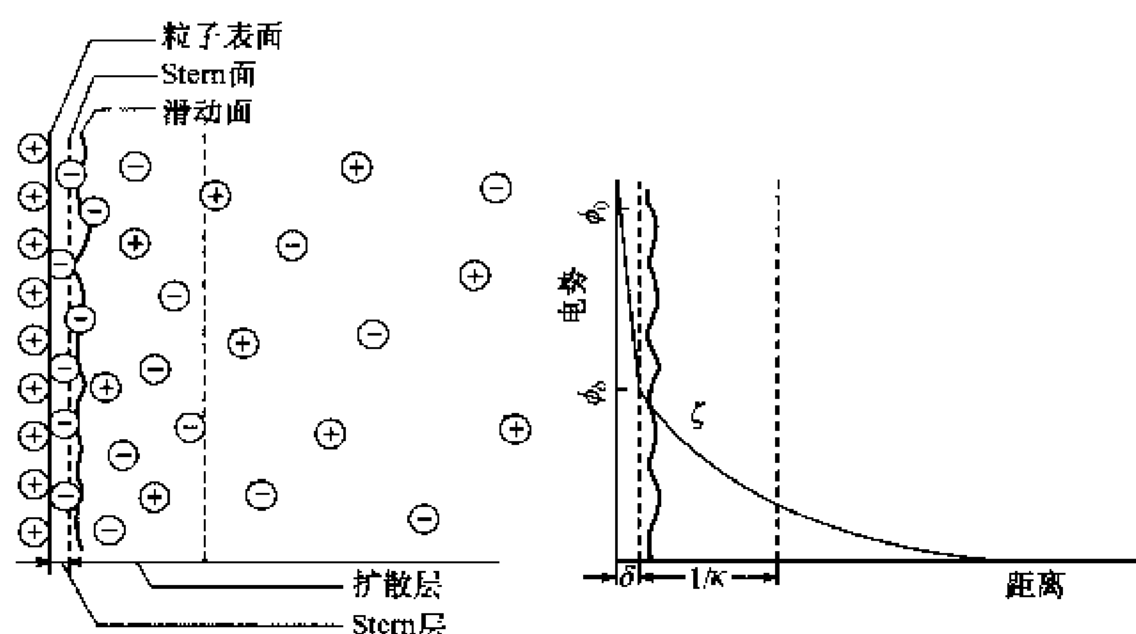


图 14-8　Stern-Grahame双电层模型

图 14-7,14-8 中 δ 为紧密层(Stern 层)厚度,约为距离胶粒表面一个离子的直径。$1/\kappa$ 是扩散层厚度,约为 1~10nm。

14.6.4　电动电势 ζ

从胶粒固体表面到溶液本体存在着三种电势,如图 14-8 所示,即:胶粒固体表面上的电势 ϕ_0,称之为热力学电势,ϕ_0 的值取决于溶液中电位离子的浓度。Stern 面上的电势 ϕ_δ,是紧密层与扩散层分界处的电势,称为 Stern 电势。相对滑动面与本体溶液的电势差,称为 ζ 电势,由于 ζ 电势与电动现象紧密相关,故称之为电动电势(electrokinetic potential)。ζ 电势略低于 Stern 电势。在足够稀的溶液中,由于扩散层厚度相当大,面固相束缚的溶剂化层厚度通常只有分子大小的数量级,因此,ζ电势与 ϕ_δ 近似相等。ζ 电势的大小与 Stern 层中的离子以及扩散层厚度有关。受外加电解质的影响较大,少量外加电解质对 ζ 电势值有显著的影响。当外加电解质浓度增加时,更多的反离子将进入紧密层,从而使扩散层厚度减小,ζ 电势降低。当扩散层厚度为零时,ζ 电势降低到零,此状态称为等电状态。如果外加电解质中反离子被表面强烈吸附,例如:胶粒对高价反离子或表面活性剂离子发生强选择性吸附时,可能使 ζ 电势改变符号,如图 14-9 中的曲线 3 所示。

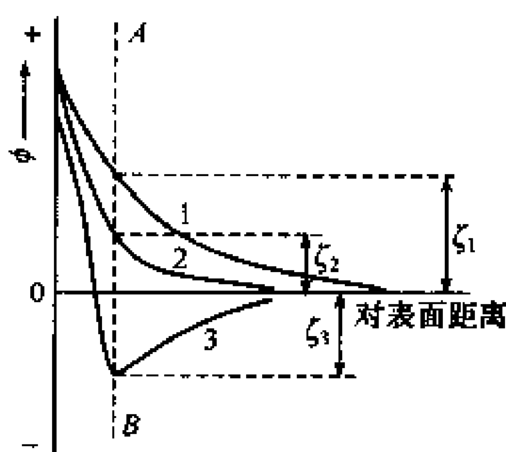


图 14-9　电解质对 ζ 电势的影响

ζ 电势可以通过电泳或电渗速度的测定来计算。

设胶体粒子为球型，其半径为 r，所带电量为 q。在电场强度为 E 的电场中泳动，一方面要受到电场力的作用：$f_{电} = q_E$；另一方面要受到介质的黏滞阻力 $f_{阻}$。由 Stocks 定律，得

$$f_{阻} = 6\pi\eta r \cdot v \tag{14-6}$$

当达到力平衡时，$q_E = 6\pi\eta r v$，则粒子的迁移速率为

$$v = \frac{q_E}{6\pi\eta r} \tag{14-7}$$

当胶粒半径远远小于扩散层厚度时，将胶粒视为点电荷，结合静电学知识，半径为 r 的胶粒的电势为

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\varepsilon r} \tag{14-8}$$

式(14－7)代入式(14－8)，得

$$\zeta = \frac{1.5\eta v}{E\varepsilon} \tag{14-9}$$

若胶粒为棒状，由于电荷分布的不对称性，式(14－9)应乘以校正因子 2/3，则 ξ 电势的计算公式为

$$\zeta = \frac{\eta v}{E\varepsilon} \tag{14-10}$$

式(14－9)和式(14－10)为 ζ 电势的计算公式。式中 η 为介质的黏度(单位用 Pa·S)，E 为电场强度($V \cdot m^{-1}$)，v 为胶粒的运动速率($m \cdot s^{-1}$)，ε 为介质的介电常数($F \cdot m^{-1}$)。式中各物理量均采用 SI 单位制。若用相对介电常数 ε_r 表示，$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$，$\varepsilon_0$ 为真空介电常数(8.854×10^{-12}F)，式(14－9)和式(14－10)可以写为

$$\zeta = \frac{1.5\eta v}{\varepsilon_r \varepsilon_0 E} \quad （球形粒子）$$

和

$$\zeta = \frac{\eta v}{\varepsilon_r \varepsilon_0 E} \quad （棒状粒子）$$

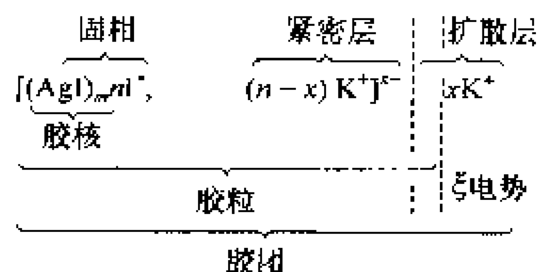
根据实验测得的电泳速度应用上式可以求算电动电势 ζ 值，ζ 的单位是 V。

14.6.5 溶胶的胶团结构

根据溶胶的电动现象和双电层结构理论，可以帮助我们了解溶胶的胶团结构，并帮助我们解释电动现象。

在胶体粒子的最内层由多个分子和原子(或离子)所组成的聚集体称为胶核，它是胶体颗粒的核心。一般情况下胶核具有晶体结构，有很大的比表面，可吸附溶

液中有相同化学组成的离子而带有电荷。当胶核在电场作用下发生运动时总是带着紧密层和部分扩散层的反离子,这运动着的独立单位称为胶粒。胶粒相对于本体溶液的电势差即为 ζ 电势。胶粒加扩散层所组成的整体,称为胶团。整个胶团显然是电中性的。以 $AgNO_3$ 和 KI 溶液混合制备 AgI 溶胶为例,在 KI(为稳定剂)过量的情况下,胶团结构可表示为



其中 m 是胶核中所含 AgI 的分子数,n 是胶核吸附 I^- 的离子数($n<m$),x 是扩散层中 K^+ 离子数目,$(n-x)$是包含在紧密层中的反离子数。这种胶团还可用图 14-10 表示。

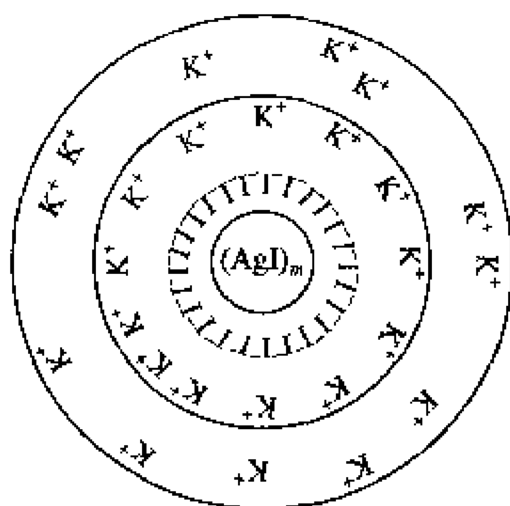


图 14-10　AgI 胶团结构示意图(KI 为稳定剂)

14.7　溶胶的稳定和聚沉

14.7.1　溶胶的稳定性

溶胶是高度分散的热力学不稳定的多相体系,其不稳定性是绝对的。但经过净化后的溶胶,在一定条件下却能够稳定存在相当长的时间,其原因可归纳如下。

14.7.1.1　溶胶的动力学稳定性

胶粒因颗粒很小,布朗运动较强,能够克服重力作用而不下沉,保持均匀分散。这种性质称为溶胶的动力学稳定性。动力学稳定作用是指布朗运动和扩散作用。影响动力学稳定性的主要因素是分散度,分散度愈大,胶粒愈小,布朗运动愈激烈,

扩散能力愈强，动力学稳定性愈大，胶粒愈不易下沉。此外，分散介质黏度愈大，胶粒与分散介质密度差愈小，胶粒愈难下沉，溶胶的动力学稳定性愈大。

14.7.1.2 胶粒带电的稳定作用

由于胶粒带电，有一定的 ζ 电势。当两个胶粒相互接近使双电层部分重迭时，发生静电斥力，使两个胶粒相撞后又将分开，保持了溶胶的稳定性。所以胶粒具有一定的 ζ 电势值是溶胶稳定的主要因素。胶粒带电多少还直接影响溶剂化层的厚薄。

14.7.1.3 溶剂化的稳定作用

物质与溶剂之间所起的化合作用称为溶剂化。溶剂若为水，则称为水化。憎液溶胶的胶核是憎水的，但它吸附的离子和反离子都是水化的，因此降低了胶粒的比表面自由能，增加了胶粒的稳定性。此外，由于紧密层和扩散层中的离子是水化的，这样在胶粒周围形成了水化层(或称水化外壳)。实践证明，水化层具有定向排列结构，当胶粒接近时，水化层被挤压变形，因有力图恢复原定向排列结构的能力，使水化层具有弹性，成为胶粒接近时的机械阻力，防止了溶胶的聚沉。胶粒的带电多少和溶剂化层厚度是影响 ζ 电势值的重要因素。$|\zeta|$ 电势的大小表明反离子在紧密层和扩散层中的分配比例。$|\zeta|$ 电势大，说明反离子进入紧密层少而在扩散层多。这样，胶粒带电多，溶剂化层厚，溶胶就比较稳定，因而 $|\zeta|$ 电势的大小也是衡量胶体稳定性的尺度。

通过上面讨论，可以看到溶胶之所以能够暂时稳定，是由于溶胶的动力学稳定性对重力作用的反作用、胶粒带电产生的斥力以及溶剂化所引起的机械阻力所造成的。这三种因素中，带电因素最重要。这三种因素均可称作斥力因素，只有胶粒之间斥力占优势时，溶胶才能暂时得到稳定。然而溶胶还存在聚结而沉降的因素，当溶胶聚沉时，这时胶粒之间的斥力因素占优势转化为引力因素占优势。因此溶胶的稳定和聚沉，其本质是斥力和引力的相互转化。

14.7.2 溶胶的聚沉

溶胶能在相当长时间内保持稳定，是由于胶粒带电和溶剂化层的存在。一般 ζ 电势绝对值大于 0.03V 时，溶胶是稳定的。当小于此值时，静电斥力就不足以克服颗粒相互引力。颗粒由于碰撞而相互聚结，颗粒愈来愈大，胶粒愈大，沉降速度也就愈快，当颗粒聚结到足够大并达到粗分散状态时，在重力作用下，就会从分散介质中沉降下来，即发生聚沉。这种憎液溶胶中胶体粒子相互凝结，颗粒变大，以致最后发生沉降的现象称为憎液溶胶的聚沉。

造成憎液溶胶聚沉的因素很多，如温度、浓度、光的作用、搅拌和外加电解质等

等。其中溶胶浓度和温度的增加均使粒子的互碰更为频繁,因而降低其稳定性。在这些影响因素中,以外加电解质和溶胶的相互作用更为重要。

14.7.2.1 电解质对于溶胶聚沉作用的影响

少量的电解质是溶胶的稳定剂,但大量的加入电解质使胶粒的 ζ 电势降低,当 ζ 电势小于某一数值时,溶胶开始聚沉。ζ 电势愈小,聚沉速度愈快。ζ 电势等于零时,聚沉速度达到最大。在电解质作用下,溶胶开始聚沉时的 ζ 电势称为临界电势。多数溶胶的临界电势在 25~30mV 之间。

所有电解质达到某一浓度时,都能使溶胶聚沉。在指定条件下,引起溶胶明显聚沉所需电解质的最小浓度,称为该电解质的聚沉值。应强调指出,在计算聚沉值时应使用溶液总体积。聚沉值的倒数定义为聚沉能力或称聚沉率。表 14-3 列出了几种电解质对某些溶胶的聚沉值。

表 14-3 电解质对溶胶的聚沉值($mmol \cdot dm^{-3}$)

As_2S_3(负溶胶)		Au(负溶胶)		$Fe(OH)_3$(正溶胶)		Al_2O_3(正溶胶)	
LiCl	58	NaCl	24	NaCl	9.25	NaCl	43.5
NaCl	51	KNO_3	25	KCl	9.0	KCl	46
KCl	49.5	$1/2K_2SO_4$	23	KBr	12.5	KNO_3	60
KNO_3	50	—	—	KI	16	—	—
$CaCl_2$	0.65	$CaCl_2$	0.41	K_2SO_4	0.205	K_2SO_4	0.30
$MgCl_2$	0.72	$BaCl_2$	0.35			$K_2Cr_2O_7$	0.63
$MgSO_4$	0.81	—	—	$MgSO_4$	0.22		
$AlCl_3$	0.093	$1/2Al_2(SO_4)_3$	0.009			$K_3[Fe(CN)_6]$	0.08
$1/2Al_2(SO_4)_3$	0.096	$Ce(NO_3)_3$	0.003				

电解质的聚沉作用一般有如下一些规律:

(1) 聚沉能力主要决定于与溶胶带相反电荷的离子价数。反离子价数愈高,聚沉能力愈强。这就是舒尔策-哈代(Schulze-Hardy)的价数规则。当反离子价数分别为 1,2,3 价时,以一价离子为比较标准时,聚沉能力约有如下关系

$$Me^{+}:Me^{2+}:Me^{3+}=1^6:2^6:3^6=1:64:729$$

其聚沉值的比例为 100:1.6:0.14,即约为 $\left(\frac{1}{1}\right)^6:\left(\frac{1}{2}\right)^6:\left(\frac{1}{3}\right)^6$,这表示聚沉值与反离子价数的 6 次方成反比。

(2) 相同价数的反离子的聚沉能力依赖于反离子的大小。例如同一阴离子(NO_3^-)的各种一价盐,其阳离子对带负电的溶胶的聚沉能力顺序为



$$H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

其中 H^+ 具有较强的聚沉能力是一例外。同一种阳离子的各种盐,其阴离子对正电荷溶胶的聚沉能力顺序为



$$F^- > IO_3^- > H_2PO_4^- > BrO_3^- > Cl^- > ClO_3^- > Br^- > I^- > CNS^-$$

这种将价数相同的阳离子或阴离子按聚沉能力排成的顺序称为感胶离子序。

(3) 在相同反离子的情况下,与溶胶同电性离子的价数愈高,则电解质的聚沉能力愈低,聚沉值愈大。这可能与同电性离子吸附有关。例如,胶粒带正电,反离子为 SO_4^{2-},则聚沉能力为 $Na_2SO_4 > MgSO_4$。

(4) 有机化合物离子都具有较强的聚沉能力,这可能与其有很强的吸附能力有关。

14.7.2.2 胶体体系的相互作用

将带相反电荷的溶胶互相混合,也会发生聚沉。明矾[$K_3Al(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$]在水中形成 $Al(OH)_3$ 正溶胶与水中微粒一起沉淀就是一例。然而与电解质的聚沉作用不同之处在于两种溶胶用量应恰能使其所带的总电量相同时,才会完全聚沉,否则可能不完全聚沉,甚至不聚沉。

14.7.2.3 高分子化合物对溶胶稳定性影响

在溶胶中加入少量高分子化合物,有时会降低溶胶稳定性,甚至发生聚沉,这种现象称为敏化作用。这是由于胶粒附着在高分子化合物上,附着多了,质量变大而引起聚沉。但加入较多量的高分子化合物,高分子物质吸附在胶粒表面,包围住胶粒,使胶粒对分散介质(例如水)的亲和力增加,增加溶胶的稳定性,这种现象称为高分子化合物对溶胶的保护作用。

14.7.3 胶体稳定性的 DLVO 理论

由于胶体粒子之间存在着吸引力和排斥力,胶体的稳定性就取决于胶粒之间吸引作用与排斥作用的相对大小。20 世纪 40 年代,前苏联学者 Derjaguin 和 Landau 与荷兰学者 Verwey 和 Overbeek 分别提出了胶体稳定性理论,称之为 DLVO 理论。这个理论综合考虑了胶粒之间的 van der Waals 引力和双电层的静电排斥力,导出了胶粒之间的势能曲线,从理论上解释了溶胶的稳定性。其理论要点如下:

(1) 溶胶粒子之间有吸引力,其本质与分子间的 van der Waals 引力相似,引力的大小与粒子间距离的 3 次方成反比,属于远程作用力。

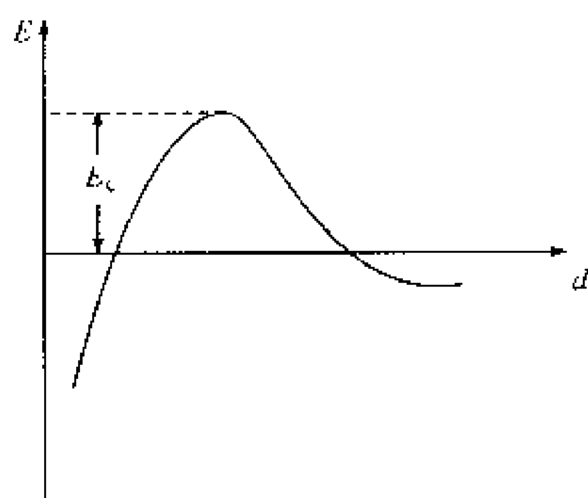


图 14 - 11　胶粒之间势能与距离关系

(2) 当胶体粒子靠近到使双电层发生重迭时,重迭部分中的离子会由于重迭部分的离子浓度高而向低浓度处扩散,使粒子发生相互排斥。粒子间总作用能与距离的关系如图 14 - 11 所示。

当粒子间距离较大时,双电层未重迭,吸引力起主导作用,势能为负值。但当粒子靠近时,双电层逐渐重迭,排斥能起主要作用,势能为正值。而当粒子间距离缩短到一定程度后,吸引力又占优势。因此,胶粒要聚结在一起必须要通过一个势垒 E_c,如图 14 - 11。这就从理论上解释了溶胶能在一定条件下稳定存在而不聚结的原因。

不仅如此,该理论还从理论上解释了聚沉现象,导出了聚沉值与电解质离子价态的定量关系,从理论上阐明了 Schulze-Hardy 规则,得到如下定量关系式

$$\text{聚沉值}\ c = \frac{9.75B^2\varepsilon^3k^5T^5\gamma^4}{e^2LA^2z^6} \qquad (14-11)$$

式中 B 是常数,ε 是介质绝对介电常量($\varepsilon=\varepsilon_r\varepsilon_0$),$k$ 是 Boltzmann 常量,z 是电解质中反离子的电荷数,γ 是与 Stern 电势有关的函数,A 是 Hamaker 常量,L 是 Avogadro 常量。从式(14 - 11)可看出,聚沉值与反离子价数的 6 次方成反比,这与 Schulze-Hardy 规则相符。

14.8　缔合胶体

像肥皂一类的表面活性剂的溶液具有反常的一些物理性质。在稀溶液中,它们是正常电解质,但在一定浓度以上的溶液中,却变成具有胶体性质的电解质溶液(所以有时也称为胶体电解质),某些物理性质发生突变,例如渗透压、电导、浑浊度和表面张力等(图 14 - 13)。用渗透压测定法测得的肥皂的表观相对分子质量大于实际值,渗透压随浓度的增加而升高的速率也变得低了,这表明肥皂分子缔合成较大的聚集体;同时溶液的电导仍维持相当高,分子的电离仍然存在。McBain 解释上述实验事实如下:当肥皂(例如,软脂酸钠 $C_{15}H_{31}COONa$)分子溶解在水中后,其负离子缔合成胶粒大小的带负电聚集体,称为胶束(micelle),离子的碳氢链部分处在胶束的内部,而电离部分处在胶束的表面上,如图 14 - 12 所示。带负电荷的胶束和正离子在电场中仍能自由移动,所以溶液有较高电导。具有形成胶束能力的分子均有长的碳氢链部分和极性离子基团,除肥皂外,许多合成洗涤剂均具有形成胶束的能力。已形成胶束的溶液称为缔合胶体,是一个热力学稳定的均相体系。

开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度(CMC)。下列因素有利于得到低临界胶束浓度：

(1) 增长分子的憎水碳氢链部分。

(2) 降低温度。

(3) 加入简单盐类(如 KCl),可以减弱极性离子基团间的互斥力。

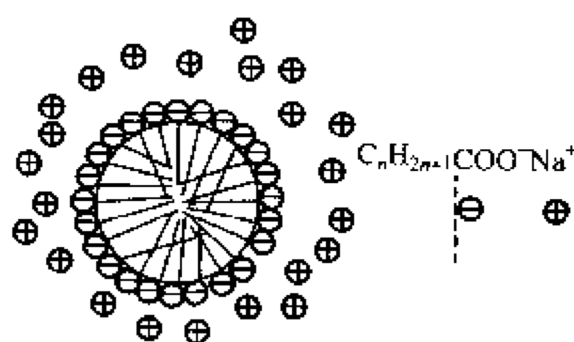


图 14－12　肥皂水溶液中的胶束

临界胶束浓度以上的表面活性剂溶液可以溶解如苯等不溶于水的有机物质。例如,二甲苯酚橙染料微溶于纯水中,但能溶于十二烷基硫酸钠水溶液中,使溶液染上深红色。这种现象称为加溶作用(solubitisation),是碳氢化合物溶于胶束内憎水基团集中的地方。洗涤剂的去污作用是加溶作用的应用之一。染料的染色作用也是加溶作用的应用范例。加溶作用在生命过程中有重要意义,人体吸收脂肪就是靠在胆汁中增溶而实现的。在石油开采的驱油过程中就是靠表面活性剂、水、助剂配成胶束溶液,在岩层中将砂石上附着的原油冲洗驱赶下来并增溶于表面活性剂的胶束之中。

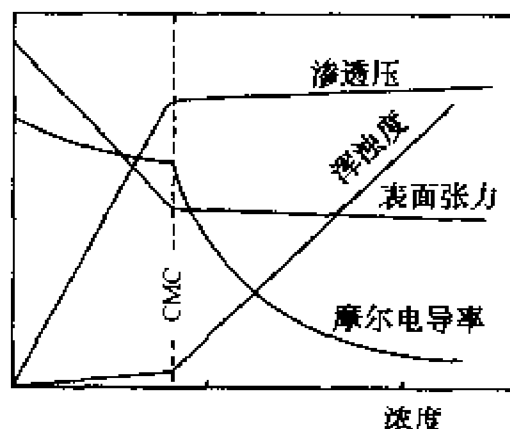


图 14－13　十二烷基硫酸钠溶液的性质

图14－13表示十二烷基硫酸钠即使在低浓度下,也能大大地降低水的表面张力。表面张力的突变发生在 CMC,在 CMC 以上碳氢链远离水面而进入胶束内部。因为胶束本身是非表面活性剂,所以表面张力近似地保持不变。

胶束的形成对溶液电导的影响是基于下列三个原因：

(1) 形成胶束后,溶剂对表面活性剂分子的黏滞阻力减弱。

(2) 反离子变成胶束的一部分,从而降低胶束上的净电荷。

(3) 形成胶束后,反离子的离子氛对表面活性剂离子的阻力大大增加。

后两个原因造成 CMC 以上的溶液的摩尔电导降低,因而抵消了第一个原因的增加效应,如图 14－13 所示。

在高电场强度下,离子氛不能迅速恢复原状,某些反离子脱离离子氛,所以摩尔电导反而会随浓度的增加而升高。

14.9　凝　　胶

在一定条件下,溶胶或高分子溶液的分散相颗粒相互联结构成网状结构,分散介质充斥其间所形成的不流动的胶状物称为凝胶。凝胶是介于液态和固态之间的

一种聚集状态,具有一定的几何形状、弹性等特性。形成凝胶的过程称为胶凝作用(gelatination)。

凝胶的存在极其普遍。例如,工业中的橡胶,日常生活中的豆腐、果冻,动物的肌肉、毛发等。

14.9.1 凝胶的分类

根据分散相颗粒的性质以及形成凝胶结构时粒子联结的特点,凝胶可以分为以下几种。

14.9.1.1 弹性凝胶

由柔性的线型大分子,例如蛋白质、琼脂等形成的凝胶属弹性凝胶(elastic gel)。弹性凝胶对于溶剂或液体的吸收有明显的选择性,其吸液前后体积会发生明显的变化。高分子溶液形成的凝胶多为弹性凝胶。它们的形状可因外力的影响而改变,但当除去外力后又能恢复原状。

14.9.1.2 非弹性凝胶

非弹性凝胶又称刚性凝胶。由刚性粒子(例如 SiO_2、TiO_2、Fe_2O_3 等)的溶胶所形成的凝胶为刚性凝胶。这种凝胶对液体的吸收无选择性,且吸液前后体积基本不变。

凝胶也可以由其含液体量的多少分为冻胶和干胶。冻胶是有结构的凝胶,含有大量的分散介质,如血块、肉冻、琼脂等。凝胶完全失去水分又称为干胶。

14.9.2 凝胶的结构

凝胶具有三维网状结构,根据粒子的形状和性质的不同,可以形成球形粒子互联的三维网架,棒状或片状搭成的网架以及线型大分子由化学交联而形成的交联结构。

在网状结构中,粒子间的联结性质不同可对凝胶性质有重要影响。

14.9.2.1 由范德华力形成的结构

此类凝胶粒子间作用力较弱,结构容易被破坏,但破坏了的结构经静置又可以恢复。即在一定条件下可以发生溶胶$\rightleftharpoons$凝胶可逆变化,这种现象称为触变作用(thixotrope),具有这种特性的凝胶称为触变凝胶(thixotropic gels)。

14.9.2.2 以氢键为联结力形成的凝胶

此类凝胶结构较前者稳定,例如明胶等。此类凝胶结构受温度影响大,当温度

升高到一定值后，其氢键即被破坏，凝胶骨架解体而成为溶胶或溶液。

14.9.2.3 以化学键力相联而形成的凝胶

其粒子间作用力最强、结构最稳定。例如硅凝胶、橡胶等。

14.9.3 凝胶的制备

制备凝胶必须具备以下条件：①形成凝胶时所加电解质的量应该使胶粒局部去溶剂化；②不规则的分散相粒子的形状有利于形成网状结构；③所形成的网架结构足以包住全部液体介质，使体系失去流动性。

制备凝胶通常采取溶胀法，例如：将高分子物质浸入合适的液体介质中，使其吸收液体制得凝胶。也可以采取胶凝法，即将制得的高浓度溶胶局部去溶剂而制备凝胶。例如：制备纳米材料，纳米微粒是大小为 0.1～100nm 的原子簇或颗粒。由于纳米材料具有强的表面效应，特殊的力学、光学、磁性、催化等特殊性，目前纳米科学是研究的热门课题之一。在制备过程中为了防止颗粒尺寸因粒子聚结而超过纳米级，可以对微粒进行表面处理或改性。

凝胶在科学研究及生产生活中有广泛的应用，例如：凝胶色谱，凝胶电泳可用于生化中分离蛋白及高分子物质。凝胶膜是一种半透膜，广泛用于食品、医药、环保、电子等各领域。

14.10 粗分散体系

乳状液、泡沫、悬浮液和气溶胶的分散度比典型的溶胶要低，粒子半径在 0.1μm 以上。其中泡沫和悬浮液的分散度更低，常用肉眼即可分辨出来，因此称为粗分散体系。但它们也属于热力学不稳定的分散体系，在动力学性质，表面带电以及聚沉不稳定性方面与胶体体系相似，在此，我们对乳状液、泡沫、气溶胶做以简单讨论。

14.10.1 乳状液

两种不互溶的液体混合在一起，其中任一液体分散在另一液体中所形成的分散体系称为乳状液。在大多数乳状液中(例如牛乳、原油等)，一种液体是水，另一种液体是不溶于水的有机液体，可统称为“油”。若油为分散相而水为分散介质，则称为“水包油型乳状液”，以符号“O/W”表示，例如牛奶就是奶油分散在水中所形成的 O/W 型乳状液；反之，若水为分散相而油为分散介质，则称为“油包水型乳状液”，以符号“W/O”表示，例如新开采出的含水原油就是细小水珠分散在石油中所形成的 W/O 型乳状液。其他如农业上的杀虫乳剂(O/W 型)和医药上的青霉素油

剂(W/O型)等均是乳状液。

乳状液不能自动地由一种液体以细小液滴分散在另一液体中形成,必须有称为乳化剂(emulsifying agent)的第三种物质的存在,以稳定作为分散相的细小液滴。例如,水与苯混合,经过激烈振荡后可看到轻度乳化现象,但不久就分层了;若添加一些肥皂水,再经激烈振荡,就可得到半乳状的乳状液,并能保持较长时间而不分层。这里肥皂就是乳化剂,它被吸附在液-液界面上,起防止液滴聚结的作用,增加体系的稳定性。常用乳化剂有三大类:①天然物质,如天然橡胶;②表面活性物质,如各种肥皂、蛋白质、有机酸等,它们在实际应用中是最重要的乳化剂;③固体粉末,可分为亲水性的(例如白垩、石膏、玻璃等)和憎水性的(例如石墨、汞和铅的硫化物等)。

乳化剂的性质不仅关系到乳状液的稳定性,也决定乳状液的类型。水溶性的一价金属皂即Na、K皂是O/W型乳化剂,因其亲水的极性基比亲油的非极性基在横截面上要大,有利于形成O/W型乳状液。反之,二价或三价金属皂即Ca、Mg、Al皂是W/O型乳化剂,有利于形成W/O型乳状液。类似地,亲水性固体粉末有利于形成O/W型乳状液,憎水性固体粉末则有利于形成W/O型乳状液。

乳化剂之所以能使乳状液稳定,一般说来,基于下列三个原因:①在分散相液滴的周围形成坚固的保护膜,例如以蛋白质作为乳化剂的稳定体系,主要是由于蛋白质分子在液滴周围形成一层坚固的吸附膜;②降低界面张力,表面活性剂吸附在液-液界面上以降低界面张力;③形成双电层,产生电互斥力。

上列因素中形成坚固保护膜则是主要的,因为一般来说表面活性剂至多只能使界面张力降低20~25倍左右,而形成乳状液后,体系的界面自由能的增加则可达百万倍,所以降低界面张力的因素对乳状液的形成不起主要作用。实际上,人们常发现如蛋白质一类乳化剂使体系的界面张力降低得并不多,但却能形成坚固的吸附膜,从而使体系获得相当高的稳定性。两相液体的相对体积对乳状液的类型的决定不起主要作用,有时分散相液滴的体积可达体系总体积的74%以上。对于形状不规则的或易于变形的液滴更可以紧密的堆积在一起,形成高浓度分散相的乳状液。

乳状液亦有类似于溶胶的聚结过程,称为去乳化作用(demulsification),主要起到破坏乳化剂的保护作用。去乳化是一个相当重要,但又是一个比较复杂的问题,目前还没有较好的理论说明和有效的普遍规律。常用的去乳化方法有以下几种:①顶替法,用不能形成坚固保护膜的表面活性物质来顶替原乳化剂。例如戊醇,因其碳氢链太短,无法形成坚固保护膜;②化学法,例如加入无机酸来消除肥皂膜的保护作用,使肥皂变成脂肪酸析出;③加相反类型的乳化剂,使乳化液的类型转变。

此外,还可用加热法,以降低乳化剂的吸附性能、减小介质黏度、增加液滴相互碰

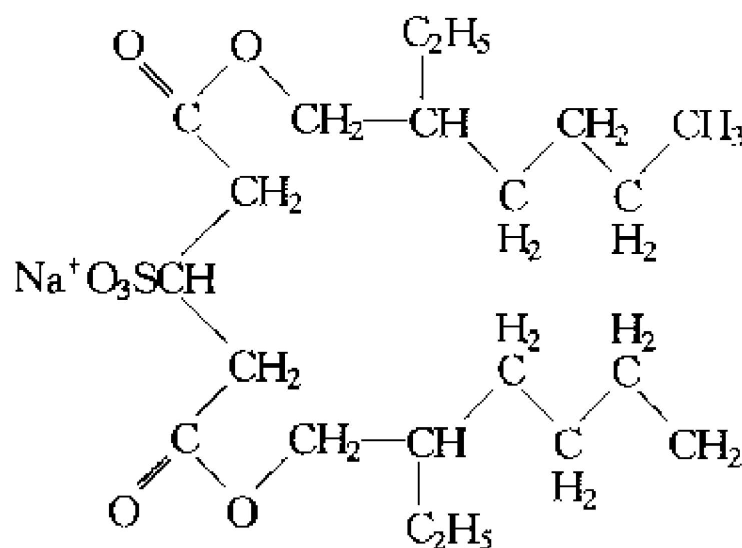
撞机会以达到去乳化的目的。机械搅拌、离心分离和电泳法等均可以使乳状液破坏。

14.10.2 微乳状液

微乳液是 1942 年由 Hoar 和 Schulman 发现并提出的。它是将中等链长的醇如戊醇或己醇滴入乳状液中所得到的一种透明或半透明的液-液分散体系，或者说“它是由水、油和两亲性物质组成的光学上各向同性、热力学稳定的溶液体系”(Danielsson 和 Lindman 的定义)。这种被加入的醇称为助表面活性剂。

微乳状液的液滴半径为 5～50nm，介于乳状液和胶束溶液之间。微乳状液与普通乳状液的区别主要有两个方面：即微乳状液是无色透明的和热力学稳定的。它的形成依赖于组分分子和界面之间特殊的相互作用。如果这种相互作用不存在，作功或增加表面活性剂浓度都不会产生微乳状液。而乳状液，作功或增加表面活性剂浓度通常可以提高乳状液的稳定性。另一方面，如果条件适当，微乳状液可自发形成。

微乳状液的配制过程，关键在于乳化剂的选择，所形成的 O/W 或 W/O 体系和结构上在很大程度上依赖于制备时使用的表面活性剂和助表面活性剂的结构和链长。例如，双(2-乙基己基)磺化琥珀酸酯(AOT)由于其结构上的特性，可以独立形成 W/O 微乳状液而不需要添加助表面活性剂。AOT 分子有体积/链长 >0.7，此比值正是 W/O 微乳状液形成所必需的分子在界面上的堆积条件。



AOT 的结构

近年来，微乳状液的应用研究取得了较大的进展，一方面应用微乳状液制备纳米颗粒，在合成高性能材料，如超导材料、智能材料，生物传感器等包层材料及生物医药工业上有着潜在的开发前景。另一方面，由于微乳状液在三次采油中能提高原油的采出率，因此也备受人们的关注。

14.10.3 泡沫

不溶性气体分散在液体介质或固体介质中所形成的分散体系为泡沫(foam)。

肥皂、啤酒的泡沫等都是气体分散在液体中的泡沫,而泡沫塑料、泡沫橡胶、泡沫玻璃和泡沫金属等则是气体分散在熔融体中,冷却后形成的气体分散在固体中的泡沫。泡沫可以由液体膜与气体所构成,也可以由液体膜、固体粉末和气体所构成,前者称为二相泡沫,后者称为三相泡沫。泡沫(液体的和固体的)有稀泡沫与浓泡沫之分,前者含近于球状的气泡,被较厚的液(固)膜所隔开;而后者几乎都是气体分散相,含多面体气泡,被极薄的液(固)膜所隔开。人们感兴趣的不是稀泡沫,而是具有重要性质的浓泡沫。

泡沫的稳定性主要决定于下列两个因素:(1) 液膜排气而变薄的倾向,(2) 不规则的扰动导致液膜破坏的倾向。由于泡沫具有巨大的界面积和界面自由能,所以一切泡沫都是热力学不稳定的。但是,泡沫还可区分为不稳定的和亚稳定的。不稳定的泡沫是由短链脂肪酸或醇的水溶液形成的,这些中级表面活性物质的存在虽能在某种程度上阻碍排气灭泡和膜遭破坏,但不能完全阻止这些过程继续进行至泡沫被彻底破坏。亚稳定的泡沫是由肥皂、合成洗涤剂、蛋白质等水溶液形成的。力平衡使液体的排气灭泡在某一液膜厚度下停止,在没有干扰影响下,这些亚稳定的泡沫几乎能相当长久地存在下去。形成稳定的泡沫,必须加入称为发泡剂(foaming agent)的第三种组分,它的作用与乳化剂极相似,只不过分散相不是液体而是气体。泡沫稳定性与发泡剂的性质和浓度有关,在一定限度内泡沫存在的时间随起泡剂浓度的增加而延长。不易被液体润湿的固体粉末,也可以充作发泡剂。例如,在水中加入烟炱粉末并强烈地振荡,即可形成泡沫,这就是三相泡沫。固体粉末发泡剂的作用原理与其对乳状液的乳化作用原理相同。

泡沫的应用很广,如在泡沫浮选、泡沫除尘、泡沫灭火剂、泡沫杀虫剂等工艺生产中均有应用。在上列各项应用中都希望形成稳定的或亚稳定的泡沫,但在某些工艺生产中,泡沫的存在会给生产操作带来不便,甚至无法进行。例如,发酵、蒸馏、造纸、污水处理、印花和锅炉用水等无法避免地会形成泡沫,所以必须设法破坏或极力防止其产生。通常的办法是加入消泡剂(antifoaming agnet),这些物质往往是选择吸附性较强,表面活性较高,能顶替原来发泡剂,但因本身的碳氢链较短,无法形成坚固的液膜,致使泡沫破坏。消泡剂的作用原理还可由于与发泡剂发生化学反应,使起泡剂溶解,以及对抗作用等。常用的消泡剂有低碳或中碳饱和醇(如乙醇、辛醇、α-乙基己醇等)、脂肪酸及其酯、磺化油以及有机硅油等。例如,聚酰胺和有机硅油可用作锅炉用水的消泡剂;肥皂泡沫可通过加入乙醇、乙醚来破坏;用氢电极法测定蛋白质溶液或丹宁溶液的 pH 时,加入微量中碳醇(如辛醇)可以阻止泡沫的形成。

Foulk 曾发现,硫酸钠和肥皂虽都是发泡剂,但在硫酸钠水溶液中加入微量肥皂时就可阻止泡沫的产生。从海水中提取钾盐时,就是利用这种对抗作用的,在盐水浓缩过程中形成的泡沫可借加入少量肥皂使之消散(排气灭泡)。这种对抗作用

具有普遍性，人们发现在表面活性物质中也有类似情况，单独一种表面活性物质能产生泡沫，但采用混合表面活性物质却可以防止泡沫的产生，例如纺纱油剂，柔软剂等就是这样的。

泡沫的稳定性主要决定于液体膜反抗局部的过分变薄和在各种不规则干扰下遭到破裂的能力。在某种外界的干扰下，液体膜受到局部的伸张力，结果导致界面积增大，发泡剂的表面过剩浓度降低，所以界面张力局部增加，这称为 Gibbs 效应。因为表面活性物质(发泡剂)分子从体相扩散到界面相以恢复其原来的界面张力需要一定的时间，所以这种界面张力的局部增加的状态，即变形的液体膜恢复其原来的液膜厚度的过程，将会持续较长的时间，这称为 Marangoni 效应。作为 Marangoni 效应的延伸，Ewers 和 Sutherland 认为液体膜的局部变薄引起界面张力梯度，导致发泡剂沿着界面扩散，从而对抗液体膜的变薄过程。

液体界面膜的机械强度常常是影响泡沫稳定性的重要因素。表面弹性有利于维持液体膜的厚度均匀一致，而刚性凝结膜则不利于泡沫的稳定性，这是因为膜面积的变化极小，不呈现弹性，易遭破裂。如果 van der Waals 引力、双电层结构斥力、表面压力和结构扩张等的平衡力有利于平衡膜厚度，则在任何情况下膜厚度的不规则变化将被抵消，泡沫也将处于稳定状态。

14.10.4 气溶胶

液体或固体分散在气体介质中所形成的分散体系称为气溶胶(aerosol)。云、雾是液滴分散在空气中的气溶胶，而烟、尘是固体粉末分散在空气中的气溶胶。云和烟的分散度较高，一般在 0.01～1μm 之间，而雾和尘的分散度较低，一般在 1μm 以上，已属于粗分散体系，所以两者之间的差异在于动力稳定性的不同。

气溶胶在自然界和人类生活中起着重要的作用。例如，自然界中水的蒸发与凝结是通过水的蒸发形成云，而后水蒸气聚结而降雨或雪的过程完成的；许多植物的授粉是以花粉成为气溶胶由风传播的；医学和发酵工艺必须重视分散在空气中的微生物，很多传染病是由分散在空气中的细菌的传染而扩散的；矿石的开采、机械加工等都会产生大量粉尘，对人的健康极为有害。

大气中的有害粉尘还来自工业生产中的废弃物质，如煤燃烧后约有原质量的 10%以上的烟尘排放到空气中；石油燃烧后约有原质量的 1%的烟尘排入空气中；矿石烧结、水泥生产、钢铁冶炼等工业生产都有大量粉尘排放出，污染空气，危害人们的健康。因此，环境保护工作与对气溶胶的研究是极为有关的。根据分析，有些粉尘的表面有致癌性很强的芳香烃，有“杀人烟雾”之称。

另一方面，气溶胶在科学技术上的应用也极为广泛。例如，过冷水蒸气在气体离子上凝结时形成雾的现象，成为研究 α 射线、β 射线轨迹的近代物理仪器之一，即 Wilson 雾室；液体燃料喷成雾状，固体燃料研磨成粉尘，对于充分燃烧，减少污

染物都是有利的;另外,在军事技术上作掩护用的烟和雾等均是气溶胶在科学技术上的应用实例。

气溶胶与液溶胶一样,也存在着形成与破坏两方面的问题。研究气溶胶的特性,一般以粉尘作为代表。粉尘按其不同性质,可有不同的分类法,例如,按其沉降性质,有尘埃、尘雾和尘云之分;按其化学性质,有无机粉尘、有机粉尘和混合粉尘之分等等。粉尘的分散度对粉尘的特性有着决定性作用。例如,粉尘的分散度愈高,燃烧时甚至会达到爆炸程度,煤粉、面粉的自燃即一例;粉尘的分散度愈高,其溶解度愈大,吸附性能愈强,润湿性能愈低(甚至可由亲液的变成憎液的),沉降速度愈慢,布朗运动愈强等等。粉尘在其形成过程中,由于激烈撞击、摩擦、放射性照射,以及高压静电场作用等,可以在表面带电。粉尘带有异性电荷后,聚结性增强,易于沉降和除尘。若粉尘带有同性电荷,则不易聚结。粉尘的荷电量与温度、湿度有关,温度愈高,荷电量愈大;若湿度加大,则荷电量减少。在给定的粉尘内,粒子的荷电符号和电量可以不同,表 14-4 列出不同粉尘的带电符号及带电粒子相对量。

表 14-4　不同粉尘带电量

观察场所	粉尘种类	带正电粒子/%	带负电粒子/%	不带电粒子/%
实验室	铁矿粉尘	54.3	36.4	9.3
	石英岩粉尘	42.5	53.1	4.4
	砂岩粉尘	54.7	40.2	5.1
矿　井	干式钻孔	49.8	44.0	6.2
	湿式钻孔	46.7	43.3	10.0
	爆破作业	34.5	50.6	14.9

粉尘是一个高度分散的多相体系,具有巨大的表面积和表面自由能,在一定外界条件下,会自动引起燃烧和爆炸。例如:镁粉和碳化钙等粉尘遇水后,会自燃、爆炸。又如铝粉、硫粉、煤粉等在空气中达到一定浓度时,在外界的高温、明火、摩擦、振动、放电等作用下,会引起爆炸。不同粉末互相接触或混合后也会引起爆炸,例如,溴与磷、锌、镁粉接触混合后便能发生爆炸。粉尘在空气中,只有在一定浓度范围内才能引起爆炸。引起爆炸的最高浓度叫爆炸上限,最低浓度叫爆炸下限。粉尘的爆炸下限愈低,能引起爆炸的温度愈低,表明易引起爆炸,其危险性也愈大。表 14-5 列出各种粉尘的爆炸下限。

表 14-5 不同粉尘爆炸下限

名 称	爆炸下限/10^3kg·m^{-3}	名 称	爆炸下限/10^3kg·m^{-3}	名 称	爆炸下限/10^3kg·m^{-3}
煤末	114.0	染料	270.0	页岩粉	58.0
沥青	15.0	萘	2.5	泥炭粉	10.1
虫胶	15.0	硫粉	13.9	茶叶末	32.6
木屑	65.0	铝粉	58.0	烟草末	68.0
樟脑	10.1	面粉	30.0	硬橡胶末	7.6
松香	5.0	奶粉	7.6		

气溶胶的光学性质基本上服从 Rayleigh 公式，即散射光的强度与波长的四次方成反比。通过气溶胶的透射呈红黄色，侧面的散射光呈淡蓝色。例如，炊烟、海洋、天空均呈淡蓝色。污染大气的“光化学烟雾”(由汽车和工厂烟囱排放出的氮氧化合物和碳氢化合物等物质，在日光中的紫外线照射下形成的一种有毒烟雾，其主要成分为臭氧、醛类、过氧乙酰基硝酸酯、烷基硝酸盐、酮等物质)亦呈淡蓝色。大气中存在着较大粒子时，光散射被混浊所代替，烟和雾好像是乳白色的，不遵守 Rayleigh 公式。

气体除尘就是清除分散在气体中的粉尘，即破坏气溶胶。气体除尘除了满足工业生产的要求和环境保护外，还有回收有利用价值的物质的重要意义。目前在工业生产中除尘主要依靠静电除尘器(Cottrell 除尘器)，其基本原理是应用气体电离和尘粒放电作用。含尘气体通过高压静电场，由于阴极射出大量电子，使气体电离，并使尘粒带负电荷，趋向阳极表面放电而沉积。经过一定时间后，利用机械振荡或刮离使阳极上的积尘落入容器中收集。高效率的静电除尘器的效率可高达 99%，剩余的粉尘通过烟囱排放到高空中扩散开后，可达到环境保护的允许指标以下。

14.11 大分子溶液

我们把相对分子质量大于 10 000 的物质称为大分子化合物。大分子分散在介质(水)中形成的体系称为大分子溶液。由于单个大分子的大小就能达到胶体颗粒大小的范围，因此表现出一些胶体的性质，大分子溶液又称为亲液溶胶(iyophilic sols)。为此，研究大分子溶液的许多方法也和研究溶胶的许多方法相同。但大分子是单个分子，其结构与胶体粒子不同。所以它的性质又有其与胶体不同的特殊性。大分子溶液是热力学稳定体系。它们的这种稳定性，不是由于粒子的电性质，而是由于大分子化合物的亲液性质，即由于它们和溶剂之间的溶剂化作用。大分

了溶液的这种性质使它们与憎液溶胶有根本区别。为了便于比较将两者主要性质的异同归纳于表 14-6。

表 14-6　大分子化合物溶液和憎液溶胶性质的比较

	大分子化合物溶液	憎液溶胶
相同的性质	1. 分子大小达到$(1\sim100)\cdot10^{-9}$m范围 2. 扩散慢 3. 不能透过半透膜	1. 胶团大小达到$(1\sim100)\cdot10^{-9}$m范围 2. 扩散慢 3. 不能透过半透膜
不相同的性质	1. 溶质和溶剂间有强的亲和力(能自动分散成溶液),有一定的溶解度 2. 稳定体系,不需要第三组分作稳定剂,稳定的原因是溶剂化 3. 对电解质稳定性较大。将溶剂蒸发除去后,成为干燥的大分子化合物。再加入溶剂,又能自动成为大分子化合物溶液,即具有可逆性 4. 平衡体系,可用热力学函数来描述 5. 均相体系,丁铎尔效应微弱 6. 黏度大	1. 分散相和分散介质间没有或只有很弱的亲和力(不分散,需要分散法或凝聚法制备),没有一定的溶解度 2. 不稳定体系,需要第三组分作稳定剂,稳定的主要原因是胶粒带电 3. 加入微量电解质就会聚沉,沉淀物经过加热或加入溶剂等处理,不会复原成胶体溶液,为不可逆性 4. 不平衡体系,只能进行动力学研究 5. 多相体系,丁铎尔效应强 6. 黏度小(和溶剂相似)

14.11.1　大分子溶液的渗透压和唐南平衡

14.11.1.1　大分子溶液的渗透压

渗透压是大分子溶液的依数性之一,可用来测定大分子的摩尔质量。理想大分子稀溶液的渗透压与溶质浓度之间的关系为

$$\Pi_1 = cRT \qquad (14-12)$$

式中 Π_1 为渗透压,c 是物质的物质的量浓度。若以 c'表示每升溶液中溶质的克数,则式(14-12)变为

$$\Pi_1 = \frac{c'RT}{M} \qquad (14-13)$$

若已知浓度 c',测得 Π_1,从式(14-13)即可求得大分子的摩尔质量 M。但从实验发现,对非电离的大分子或在等电点的大分子(例如蛋白质),式(14-13)可适用。但当蛋白质大分子不在等电点时,求得的摩尔质量往往偏低,这是由于电解质大分子对大分子溶液渗透平衡的影响所造成。唐南(Donnan)研究了这一问题,提出离子隔膜平衡理论,圆满地解释了许多实验结果。

14.11.1.2　唐南平衡

由于蛋白质一类的大分子或大离子不能透过半透膜，而溶剂分子，普通的小分子能自由透过半透膜。因此，当有蛋白质一类的大分子电解质存在时，半透膜两边达到平衡时，膜两边电解质浓度并不相等，这称为唐南平衡。唐南平衡产生附加的渗透压，这就影响溶液渗透压的测定。因此，在用渗透压法测定大分子的摩尔质量时，应消除唐南平衡的影响。

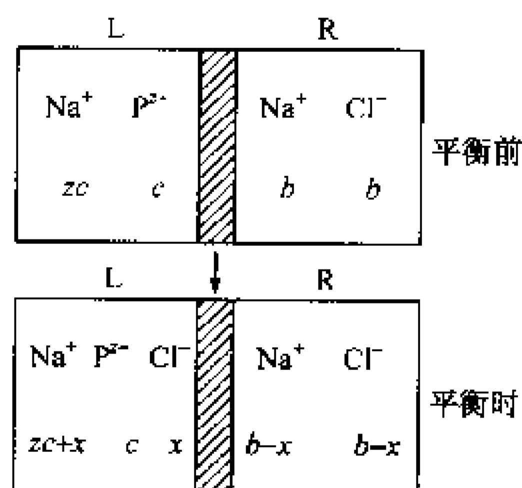


图 14－14　加盐(NaCl)后渗透压示意图

下面定量讨论唐南平衡产生的附加渗透压。若蛋白质可视为强电解质，用 $Na_z^+ p^{z-}$ 表示。将蛋白质水溶液和溶剂(含有 Na^+，Cl^-)用半透膜隔开，如图14－14所示。达平衡时应有

$$\mu_{NaCl,L} = \mu_{NaCl,R}$$

$$\mu^{\ominus} + RT\ln\alpha_{NaCl,L} = \mu^{\ominus} + RT\ln\alpha_{NaCl,R}$$

故

$$\alpha_{NaCl,L} = \alpha_{NaCl,R}$$

$$\alpha_{Na^+}\cdot\alpha_{Cl^-}(L) = \alpha_{Na^+}\cdot\alpha_{Cl^-}(R)$$

在稀溶液中有

$$[Na^+][Cl^-](L) = [Na^+][Cl^-](R)$$

$$(zc + x)(x) = (b - x)(b - x)$$

$$x = \frac{b^2}{zc + 2b} \tag{14-14}$$

因渗透压是半透膜两边溶液浓度差引起，所以渗透压与膜两边浓度之差成比例，则得到

$$\Pi_2 = [(c + zc + x + x) - (b - x + b - x)]RT$$

将式(14－14)代入得

$$\Pi_2 = \left(\frac{zc^2 + 2cb + z^2c^2}{zc + 2b}\right)RT \tag{14-15}$$

下面讨论式(14－15)的两种极限情况。

(1)若 $b \ll zc$，即盐的浓度远远低于蛋白质浓度，则式(14－15)变为

$$\Pi_2 \approx \frac{zc^2 + z^2c^2}{zc}RT = (z + 1)cRT \tag{14-16}$$

从而可看出唐南平衡产生的附加渗透压 $zcRT$。式(14－16)可表示为

$$\Pi_2 = \frac{(z + 1)c'RT}{M} \tag{14-17}$$

或
$$M = \frac{(z+1)c'RT}{\Pi_2} \tag{14-18}$$

若仍按 $M = \frac{c'RT}{\Pi_2}$ 计算,其结果就偏低。

(2) 若 $b \gg zc$,即加入盐的浓度大于大分子电解质浓度时,式(14-15)变为

$$\Pi_2 = cRT = \frac{c'RT}{M}$$

因此加入足够的中性盐,就可以消除唐南平衡效应对大分子电解质摩尔质量测定的影响。唐南平衡时,膜两边的电势差为膜电势,$E_m = \frac{RT}{zF}\ln\frac{[Na^+]_{膜内}}{[Na^+]_{膜外}}$。

14.11.2　盐析、胶凝作用

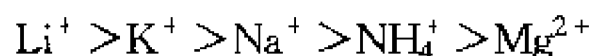
14.11.2.1　盐析作用

前面曾讨论过溶胶对电解质是十分敏感的,但对于大分子溶液来说,加入少量电解质时,它的稳定性并不会受到影响,到了等电点也不会聚沉,直到加入更多的电解质,才能使它发生聚沉。我们把大分子溶液的这种聚沉现象称为盐析。盐析能力的大小与离子种类有关。阴离子盐析能力顺序是:



柠檬酸 > 酒石酸 > SO_4^{2-} > 乙酸 > Cl^- > NO_3^- > ClO_2^-

阳离子盐析能力顺序是



$Li^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+}$

也称为感胶离子序。

14.11.2.2　胶凝作用

大分子溶液在一定条件下可失去流动性,整个体系变为弹性半固体状态,此状态下的体系称为凝胶。凝胶是胶体粒子或大分子化合物分子相互联结成骨架而形成空间网状结构。并在骨架结构中填满了液体,但网架间充满的液体不能自由流动,所以构成网架的大分子具有一定的柔顺性,表现出弹性半固体状态。凝胶中液体含量很多时(95%以上)称为冻胶或软胶。液体含量较少时称为干凝胶,例如明胶、阿拉伯胶等。

14.11.3　大分子溶液的黏度

大分子化合物溶液和同样浓度的低分子化合物溶液或水溶胶相比,一般大分子溶液黏度要大得多。大分子溶液的黏度不仅与溶液的浓度有关,还与溶质的大小、形状以及溶质与溶剂间的作用等都有关系。黏度的测定与研究在理论上和工业应用上都很重要,例如,利用它测定大分子的相对分子质量,推断其结构和性能,

鉴定质量,控制反应进程等等。

14.11.3.1 黏度定义

纯液体或低分子化合物溶液的黏度符合牛顿定律:即液层流动的切向力 f 是与液层接触面 A 及流动时的速度梯度$\frac{du}{dx}$成正比。

$$f = \eta \cdot A \cdot \frac{du}{dx} \tag{14-19}$$

式中 η 是比例常数称为黏度系数,简称黏度,即单位面积液层以单位速度梯度流动时所需的切向力,SI 单位是 $Pa \cdot s[1Pa \cdot s = 10p$(泊)$= 10dyn \cdot s \cdot cm^{-2}]$。这种黏度一般称为牛顿黏度。但大分子溶液的黏度只是在极稀的情况下才遵守牛顿定律,而在一般情况下是不符合的。这是由于大分子链之间互相联结形成结构网,因而便降低黏度。这种由于结构而产生的黏度称为结构黏度,因此大分子化合物溶液黏度是牛顿黏度与结构黏度的总和,在相同浓度时大分子溶液的黏度要比普通溶液大得多。

在研究溶液的黏度时,常用以下几种黏度表示法:

相对黏度 $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$($\eta$ 是溶液的黏度,η_0 是溶剂的黏度)表示溶液黏度比溶剂黏度大的倍数,为无因次量。

增比黏度 $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$,表示溶液黏度较溶剂的黏度增加的百分数,为无因次量。

比浓黏度$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta_r - 1}{c}$,表示单位浓度的增比黏度,其数值是随浓度的增加而增加,因次是浓度单位的倒数。

特性黏度 $[\eta] = \lim\limits_{c \to 0}\left(\frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}\right) = \lim\limits_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim\limits_{c \to 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$,表示当 $c \to 0$ 时,比浓黏度的极限值,其物理意义是在浓度 $c \to 0$ 的情况下单个大分子对溶液黏度的贡献,其数值不随浓度而变,一般常以此表示大分子溶液的黏度。

14.11.3.2 大分子溶液的黏度和相对分子质量的关系

测定大分子相对分子质量的简便方法是基于特性黏度$[\eta]$和相对分子质量 M_r 之间存在如下的经验关系式

$$[\eta] = KM_r^{\alpha} \tag{14-20}$$

或
$$\lg[\eta]=\lg K+\alpha\lg M_r \tag{14-21}$$
K 和 α 是一定的大分子化合物和溶剂的特征常数，都是根据实验确定的。一般先用其他方法(例如渗透压法)测定大分子化合物的相对分子质量，并测定溶液的$[\eta]$，然后根据式(14－21)求 K 和 α。某些大分子溶液的 K 和 α 值列于表 14－7。

表 14－7　某些大分子溶液的 K 和 α 值

高分子化合物	溶　剂	温度/℃	相对分子质量范围	$K\times10^4$	α
聚苯乙烯	苯	25	32 000～1 300 000	1.03	0.74
聚苯乙烯	丁酮	25	2 500～1 700 000	3.9	0.58
聚异丁烯	环己烷	30	600～3 150 000	2.6	0.70
聚异丁烯	苯	24	1 000～3 150 000	8.3	0.50
醋酸纤维素	丙酮	25	11 000～130 000	0.19	1.03
天然橡胶	甲苯	25	40 000～1 500 000	5.0	0.67

关于特性黏度$[\eta]$的确定，可通过测定大分子化合物各级不同浓度 c 时的 η_r 而求得，因为
$$\frac{\ln\eta_r}{c}=\frac{\ln(1+\eta_{sp})}{c}=\frac{\eta_{sp}}{c}\left(1-\frac{1}{2}\eta_{sp}+\frac{1}{3}\eta_{sp}^2-\cdots\right)$$
当 $c\rightarrow0$ 时，略去 η_{sp}的高次项，即
$$\lim_{c\rightarrow0}\frac{\ln\eta_r}{c}=\lim_{c\rightarrow0}\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta] \tag{14-22}$$
这样就可用$\frac{\ln\eta_r}{c}$或$\frac{\eta_{sp}}{c}$对 c 作图，外推到 $c\rightarrow0$ 时即得$[\eta]$。

用黏度法测得的相对分子质量称为黏均相对分子质量$\langle M_\eta\rangle$，其数值一般介于数均相对分子质量$\langle M_n\rangle$和质均相对分子质量$\langle M_w\rangle$之间。

数均相对分子质量$\langle M_n\rangle$的定义为
$$\langle M_n\rangle=\frac{\sum_i n_iM_i}{\sum_i n_i}=\sum_i x_iM_i \tag{14-23}$$
质均相对分子质量$\langle M_w\rangle$的定义为
$$\langle M_w\rangle=\frac{\sum_i n_iM_i^2}{\sum_i n_iM_i}=\frac{\sum_i W_iM_i}{\sum_i W_i}=\sum_i\langle W_i\rangle M_i \tag{14-24}$$
Z 均相对分子质量$\langle M_Z\rangle$的定义为

$$\langle M_Z \rangle = \frac{\sum_i (W_i M_i) M_i}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \tag{14-25}$$

根据式(14－22)可知

$$\lim_{c \to 0} \eta_{SP} = Kc\langle M_\eta^\alpha \rangle = K \sum_i c_i M_{\eta_i}^\alpha = Kc \frac{\sum_i c_i M_{\eta i}^\alpha}{c}$$

且 $c = \sum_i c_i$，所以 $n_i = \frac{c_i}{M_i}$；又因 $M_{\eta i}$ 即 M_i；因此上式可表示为

$$\langle M_\eta^\alpha \rangle = \frac{\sum_i c_i M_{\eta i}^\alpha}{c} = \frac{\sum_i c_i M_i^\alpha}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i n_i M_i}$$

故

$$\langle M_\eta \rangle = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i n_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

当 $\alpha = 1$ 时，则 $\langle M_\eta \rangle = \langle M_w \rangle$；但一般 $\alpha < 1$，所以 $\langle M_w \rangle > \langle M_\eta \rangle > \langle M_n \rangle$。

习　题

14－1　某粒子半径为 3×10^{-8}m 的金溶胶，25℃时，在重力场中达沉降平衡后，在高度差为 1×10^{-4}m的指定容积内粒子数分别为 277 和 166 个，已知金的密度为 $19.3 \times 10^3 \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，分散介质的密度为 $1 \times 10^3 \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，试计算阿伏加德罗常量。　〔答案：$L = 6.258 \times 10^{23}$〕

14－2　由电泳实验测得 Sb_2S_3 溶胶(设为球形粒子)，在电压 210V 下(两极相距 38.5cm)，通电时间为 36min12s，引起溶液界面向正极移动 3.20cm，该溶胶分散介质的介电常数 $\varepsilon_r = 18.1$，黏度系数 $\eta = 1.03 \times 10^{-3}$Pa·s，试计算溶胶的 ξ 电势。　〔答案：0.26V〕

14－3　已知水和玻璃界面的 ξ 电势为 －0.050V。试问 25℃时，在直径为 1mm，长为 1m 的毛细管两端加 40V 的电压，则水通过该毛细管的电渗速度为若干？(设 $\eta = 0.001 \mathrm{kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}}$，$\varepsilon_r = 80$)　〔答案：$1.4 \times 10^{-6} \mathrm{m \cdot s^{-1}}$〕

14－4　写出由 $FeCl_3$ 水解制得的 $Fe(OH)_3$ 溶胶的胶团结构。已知稳定剂为 $FeCl_3$。

14－5　在 H_3AsO_3 的稀溶液中通入 H_2S 气体，生成 As_2S_3 溶胶。已知 H_2S 能电离成 H^+ 和 HS^-。试写出 As_2S_3 胶团的结构。

14－6　将 10mL 0.02mol·dm^{-3}的 $AgNO_3$ 溶液和 100mL 0.005mol·dm^{-3}的 KCl 溶液混合，以制备 AgCl 溶胶。写出这个溶胶的胶团结构，并指出胶粒的电泳方向。

14－7　欲制备 AgI 的正溶胶。问在 25mL 0.016mol·dm^{-3}的 $AgNO_3$ 溶液中最多加入 0.005mol·dm^{-3}的多少 KI 溶液？并写出该溶胶的胶团结构。若用 $MgSO_4$ 和 $K_3Fe(CN)_6$ 二种电解质，哪一种电解质更容易使此溶胶聚沉？　〔答案：80mL，$K_3[Fe(CN)_6]$更易使溶胶聚沉〕

14－8　在三个烧瓶中分别盛有 20mL$Fe(OH)_3$ 溶胶，分别加入 NaCl，Na_2SO_4，Na_3PO_4 溶液

使其聚沉，最少需加电解质的数量为 $1mol\cdot dm^{-3}$NaCl 21mL；$0.005mol\cdot dm^{-3}$的 $Na_2SO_4$125mL；$0.0033\ mol\cdot dm^{-3}$的 $Na_3PO_4$7.4mL。试计算各电解质的聚沉值和聚沉能力之比，并指出胶粒带电的符号。

〔答案：聚沉值之比为 $NaCl:Na_2SO_4:Na_3PO_4=0.512:4.31\times10^{-3}:8.91\times10^{-4}$，聚沉能力之比为 1:119:575，胶粒带正电〕

14-9　对于混合等体积的 $0.08mol\cdot dm^{-3}$的 KI 和 $0.1mol\cdot dm^{-3}$的 $AgNO_3$ 溶液所制得的溶胶而言，下列哪种电解质的聚沉能力最强？

(1) $CaCl_2$；(2) Na_2SO_4；(3) $MgSO_4$。　〔答案：聚沉能力顺序 $Na_2SO_4>MgSO_4>CaCl_2$〕

14-10　如图所示，在27℃时，膜内某大分子水溶液的浓度为 $0.1mol\cdot dm^{-3}$，膜外 NaCl 浓度为 $0.5mol\cdot dm^{-3}$，R^+ 代表不能透过膜的大分子正离子，试求平衡后溶液的渗透压为多少？

R^+	Cl^-		Na^+	Cl^-
0.1	0.1		0.5	0.5

〔答案：$\Pi=2.66(101\ 325Pa)$〕

参考文献

陈友强. 1983. 消泡剂及其在油气田开发中的应用. 化学通报，7:27
陈宗淇，戴闽光. 1984. 胶体化学. 北京：高等教育出版社
陈宗淇，王世权. 1989. 空位稳定性理论. 化学通报，4:19
陈宗淇. 1988. 胶体化学发展简史. 化学通报，6:56
陈宗淇. 1986. 胶体的稳定性. 物理化学教学文集，北京：高等教育出版社，p. 81
崔正刚，殷福珊. 1999. 微乳化技术及应用. 北京：中国轻工业出版社
戴乐蓉. 1991. 在物理化学课程中有关胶体化学教学的一些看法，物理化学教学文集(二)，北京：高等教育出版社. p.280
李锦瑜，曾道刚. 1991. Rayleigh 散射公式讨论. 物理化学教学文集(二)，北京：高等教育出版社，p.296
李连之，周永洽. 1998. 激光散射及在蛋白质溶液研究中的应用. 大学化学，13(3):26
梁文平. 2001. 乳状液科学与技术基础. 北京：科学出版社
邵之. 1989. 流体场中分散体系的稳定性. 化学通报，2:25
沈钟，王果庭. 1997. 胶体与表面化学. 第二版，北京：化学工业出版社
肖 D.J.. 1989. 胶体与表面化学导论. 第三版，张中路，张仁佑译，徐克敏校. 北京：化学工业出版社
杨忠云. 1987. 胶束催化. 化学通报，5:17
杨左海. 1995. 细胞膜电势的几种电化学模型. 大学化学，10(3):33
张智慧，杨秀檩，朱志昂. 1998. 关于电动电势(ζ电势)计算公式的讨论. 大学化学，13(5):48
郑树亮，黑恩成. 1996. 应用胶体化学. 上海：华东理工大学出版社
郑忠. 胶体科学导论. 1989. 北京：高等教育出版社
郑忠，李宁. 1995. 分子力与胶体的稳定和聚沉. 北京：高等教育出版社
郑忠. 1988. 胶体分散体的空缺稳定理论. 大学化学，4:10
周晴中，文重. 1987. 胶束催化与胶束模拟酶研究. 化学通报，5:21

周祖康,顾锡人,马季铭.1987.胶体化学基础.北京:北京大学出版社
周祖康,顾锡人,马季铭.1987.胶体化学基础.北京:北京大学出版社
朱永群,高珏书.1988.关于高聚物分子量测定方法的分类问题.化学通报,2:36

Ayao Kitahara, Akira Watanabe.界面电现象.邓彤,赵学范译.1992.北京:北京大学出版社

Dickinson Eric. 1981.有关溶胶和系综.现代化学译丛.6:56

[G e n e r a l   I n f o r m a t i o n]
书名= 近代物理化学 （下册） 第三版
作者=
页数= 3 8 9
S S 号= 1 1 4 1 3 3 2 7
出版日期=